

割りばしに残留する亜硫酸塩の測定法について

木本聖子・安藤尚子・森居京美・山本圭吾

Study on Determination of Sulfite in Half-Split Chopsticks

Seiko KIMOTO・Naoko ANDO・Kyomi MORII and Keigo YAMAMOTO

割りばしに残留する亜硫酸塩の測定法が平成19年に改正された。その測定法が、竹製割りばしを含めた9種類の材質について適用可能かどうかを検討した。EC検出器による測定は定量下限付近の低濃度でも可能であるが、UV検出器による測定は定量下限付近の信頼性に問題があった。陰イオン交換カラムSI-90 4EとUV検出器を使用し検討したところ、杉と柳以外はUV検出器で定量下限付近まで測定が可能であった。

緒言

輸入割りばし、特に中国産竹製割りばしについて、化学物質が使用されていることが指摘され、割りばしの安全性が問題になった¹⁾。その物質とは、二酸化硫黄及び亜硫酸塩類・防かび剤で、亜硫酸塩類は日本では、漂白剤・保存料・酸化防止剤として様々な食品に使用されている食品添加物であり、その使用基準が定められている。

この問題を受け、厚生労働省は、平成15年1月21日付けで「割りばしに係る監視指導について」という通知²⁾を出した。その後、厚生労働科学研究³⁾⁴⁾をもとに見直しが行われ、平成19年11月13日付けで、割りばしに係る試験方法が改正⁵⁾された。これにより割りばしに使用される可能性のある二酸化硫黄及び亜硫酸塩類の溶出限度値の引き下げと試験方法の変更が行われた。現在、割りばしは様々な材質のものが使用され市場に出回っているが、この時、検討された割りばしの材質は竹製のみであった。そこで、今回、改良された試験法（通知法）⁵⁾が種々の割りばしの材質に適用可能かどうかの確認をし、測定条件・カラムの選択・添加回収試験等について検討した。また、亜硫酸イオンの最終確認手段についても検討した。その結果、若干の知見を得たので報告する。

方法

1. 試料

溶出滴定法にて二酸化硫黄が検出されなかった竹、アスペン、白樺、杉、松、柳、エゾ松、吉野杉、吉野椈の9種類の材質の割りばしと、検出された5種類の竹製割りばしを用いた。

2. 試薬

超純水（MILLI-Q SP. TOCにより精製したもの）
 亜硫酸水素ナトリウム（和光純薬工業(株)製特級）
 炭酸ナトリウム（和光純薬工業(株)製特級）
 炭酸水素ナトリウム（和光純薬工業(株)製特級）
 トリエタノールアミン（和光純薬工業(株)製特級）
 過酸化水素（和光純薬工業(株)製特級）
 メンブレンフィルター（PTFE, 0.45 μm）

3. 標準溶液

亜硫酸水素ナトリウムを1%トリエタノールアミン（TEA）溶液⁶⁾に溶かし、二酸化硫黄標準原液1000 μg/mLを調製した。標準原液を適宜超純水で希釈して標準溶液を調製した。

4. 装置および測定条件

1) イオンクロマトグラフ（通知法に準じる）

装置：Dionex社製Model Dx320
 カラム：Dionex社製IonPacAS-12A（4.0mm id×200mm）
 ガードカラム：Dionex社製IonPac AG-12A（4.0mm id×50mm）
 検出器：電気伝導度検出器（EC）UV検出器（210nm）
 注入量：50 μL
 移動相：2.1mmol/L炭酸ナトリウム／0.8mmol/L炭酸水素ナトリウム
 流速：1.5mL/min オープン温度：35℃

2) 高速液体クロマトグラフ

装置：Waters社製Module 1
 カラム：Shodex社製SI-90 4E（4.0mm id×250mm）
 ガードカラム：Shodex社製SI-90G（4.6mm id×10mm）
 検出器：PDA検出器（210nm）
 注入量：50 μL

移動相：1.5mmol/L炭酸ナトリウム／0.6mmol/L炭酸水素ナトリウム

流速：1.5mL/min オープン温度：40℃

5. 試験溶液の調製方法

通知法に従い調製した。20mL共栓付試験管に95℃に加温した超純水20mLを入れ、試料となる割りばし1本を2つに切断し浸漬させた。小型ロートで割りばしを沈降させ、ウォーターバスにて95℃ 30分間溶出を行い、試料を取り除いた。冷却後、その溶出液をメンブレンフィルター（0.45μm）でろ過し、超純水で5倍に希釈して試験溶液とした。

結果及び考察

1. イオンクロマトグラフ(検出器：EC, UV)による測定

1) 検量線

標準溶液を、測定条件4.1)で測定した結果を図1に示す。0～20μg/mLの範囲で、EC検出器では相関係数 $r^2 = 0.9990$ 、UV検出器では $r^2 = 0.9998$ と何れにおいても良好な直線性を示した。

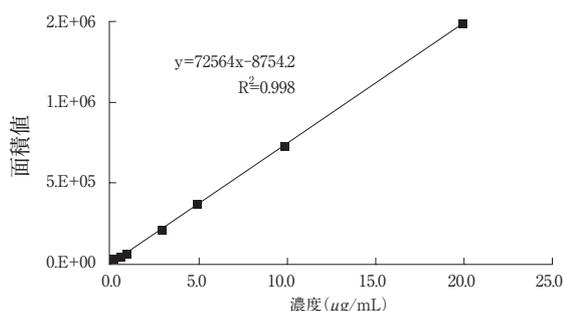
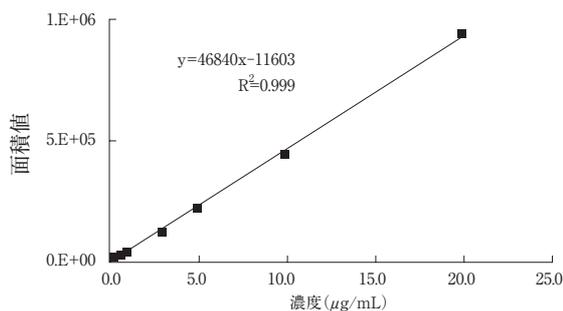


図1 検量線(イオンクロマトグラフ法)

上:EC検出器
下:UV検出器

2) 亜硫酸塩を含まない9種類材質割りばしの測定

9種類の材質を1膳ずつ用いて試験溶液を調製し、二酸化硫黄標準原液を添加しないもの、0.6μg/mL(通知法による定量下限値)になるように添加したものを

20μg/mL(限度値)になるように添加したものを3種類、調製した。測定した結果を図2, 3, 4に示す。

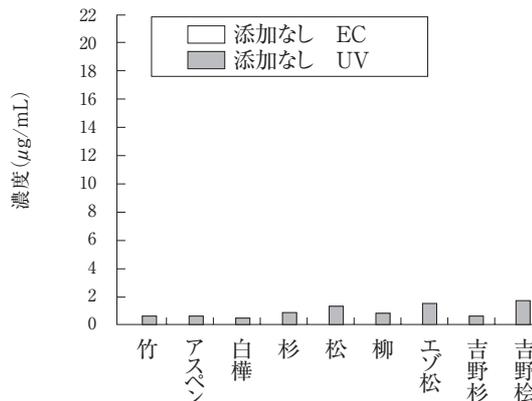


図2 試験溶液のみ
(二酸化硫黄標準原液無添加)

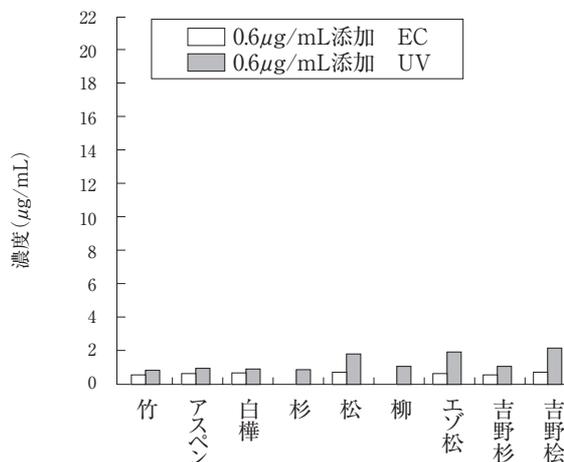


図3 0.6μg/mLの試験溶液
(二酸化硫黄標準原液を添加)

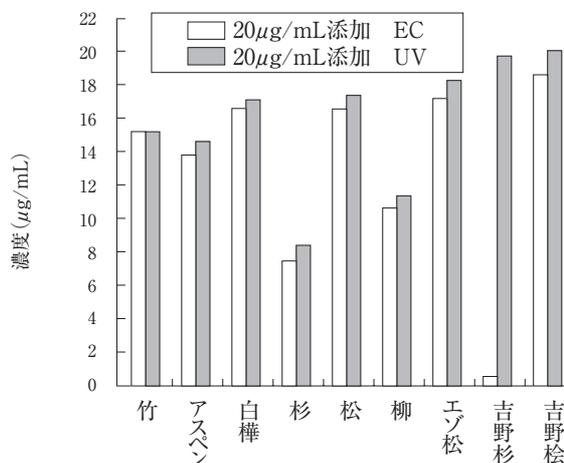


図4 20μg/mLの試験溶液
(二酸化硫黄標準原液を添加)

同じ添加量でも材質によって測定値は異なり、杉と柳の場合、定量下限値添加ではEC検出器で検出されず、限度値添加では1/2以下の検出濃度であった。これは亜硫酸イオンが水中で不安定で、溶出液中の共存物質の影響を受け、溶出物質が材質によって異なり、同じ材質でも個体差があるためと考えられる。標準原液を添加しない場合、EC検出器では亜硫酸イオンは検出されていないが、UV検出器では9種類の材質で0.5~1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 程度すべて検出された。0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加、20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加したときのUV検出器による測定値はEC検出器による値よりも大きく、添加なしのUV測

定値を差し引くとEC検出器による測定値とよく一致した。イオンクロマトグラフによる測定の場合、材質が杉と柳以外は、定量下限値 (0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 付近では、EC検出器による測定は可能であるが、UV検出器での測定は注意を要すると思われる。限度値 (20 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 付近の測定では、材質が杉と柳以外は、EC検出器、UV検出器共に測定が可能と考えられる。EC検出器による竹製割りばしのクロマトグラムを図5, 6, 7に示す。UV検出器によるクロマトグラムを図8, 9, 10に示す。

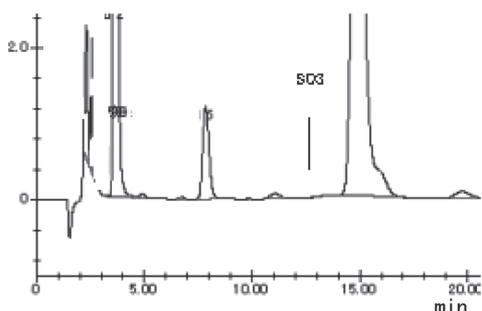


図5 竹試験溶液のみ (EC検出器)

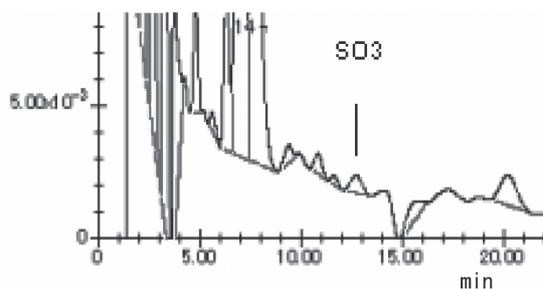


図8 竹試験溶液のみ (UV検出器)

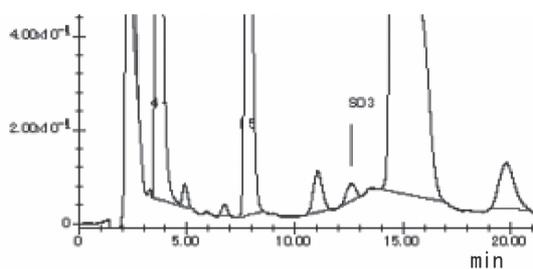


図6 竹+0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加(EC検出器)

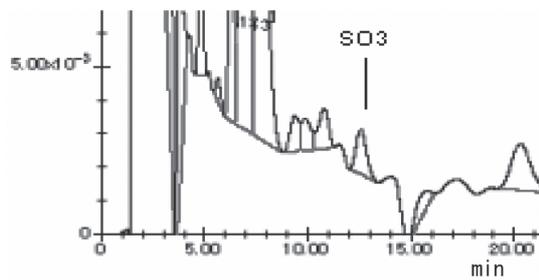


図9 竹+0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加 (UV検出器)

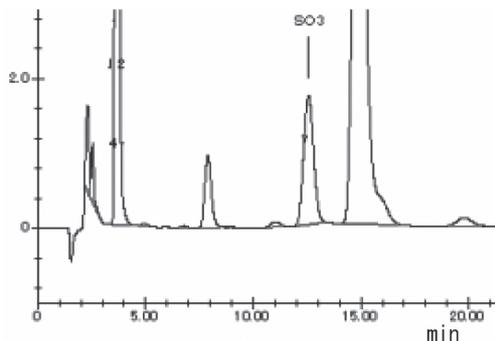


図7 竹+20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加(EC検出器)

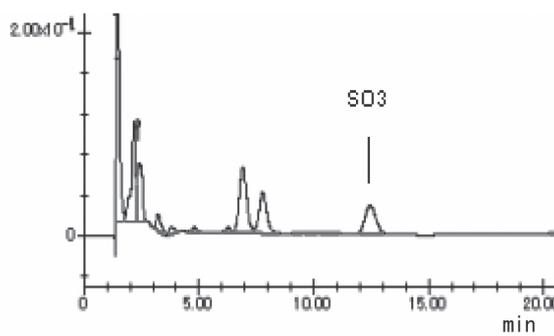


図10 竹+20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加 (UV検出器)

3) 亜硫酸塩が残留する竹箸の測定

亜硫酸塩が検出された竹箸を含む5製品を測定条件4.1)で、1膳ずつ測定したところ、試験溶液中の二酸化硫黄濃度は、EC検出器の値よりもUV検出器の値が0.1~1.4 $\mu\text{g/mL}$ 高くなった(表1)。

同じ竹箸でも製品によって溶出物質のUV吸収への影響が異なり、共存物質が、低濃度のUV検出器による定量に大きく影響すると思われる。竹天削箸AのUVクロマトグラムを図11に示す。

2. 高速液体クロマトグラフ (HPLC) による測定

1) カラム及び移動相の検討

竹材質を含む9種類の材質をHPLCで測定するにあたり、カラムにはイオンクロマトグラフ用の陰イオン交換カラムSI-90 4Eを用い、移動相の条件は、通知法通りの塩濃度のものを使用した。その結果、IonPac AS-12Aと同等の塩濃度を使用すると、亜硫酸イオンの溶出位置付近に他の溶出物質も多く観察され、亜硫酸イオンの測定が困難であった。これは、波長210nm付近には多様な有機酸等による妨害があると考えられた。そこで、移動相の条件を検討した。その結果、2.1mmol/L炭酸ナトリウム/0.8mmol/L炭酸水素ナトリウムより薄くし、1.5mmol/L炭酸ナトリウム/0.6mmol/L炭酸水素ナトリウムの濃度にするにより、亜硫酸イオンのカラムからの脱離を弱め、共存物質の影響をほぼ排除することができた。また、1.5mL/minの流量で流すことにより、非イオン性の有機物質の流出を速め、不純物ピークの影響を少なくすることができた。保持時間は約12.5分である。標準溶液及び亜硫酸イオンが検出された実試料のクロマトグラムを図12に示す。

2) 検量線

標準溶液(0.3~20.0 $\mu\text{g/mL}$)をPDA検出器(210nm)で測定した。その結果を図13に示す。相関係数 $r^2 = 0.9998$ と良好な直線性が得られた。また、0.6 $\mu\text{g/mL}$ 標準溶液の繰り返し測定($n = 6$)の結果は、RSD = 6.0%であり、10 $\mu\text{g/mL}$ 標準溶液の場合、

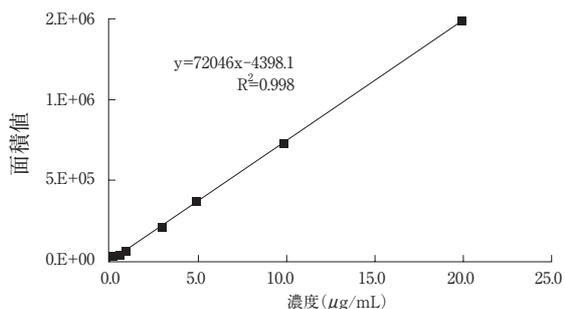


図13 検量線(HPLC法)

表1 竹箸の測定 ($\mu\text{g/mL}$)

| 種類 | EC検出器 | UV検出器 |
|-------|-------|-------|
| 竹天削箸A | 10.0 | 11.4 |
| 竹利休箸 | 0 | 0.73 |
| 竹天削箸B | 12.6 | 13.3 |
| 竹角箸 | 0.91 | 1.01 |
| 竹天削箸C | 7.89 | 8.85 |

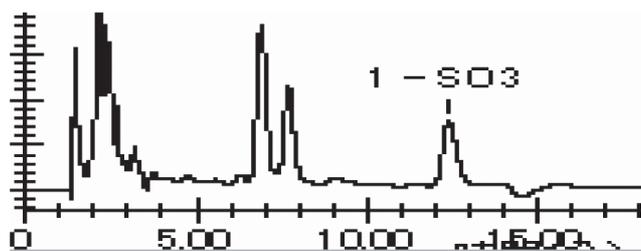


図11 UVクロマトグラム
竹天削箸A 11.4 $\mu\text{g/mL}$

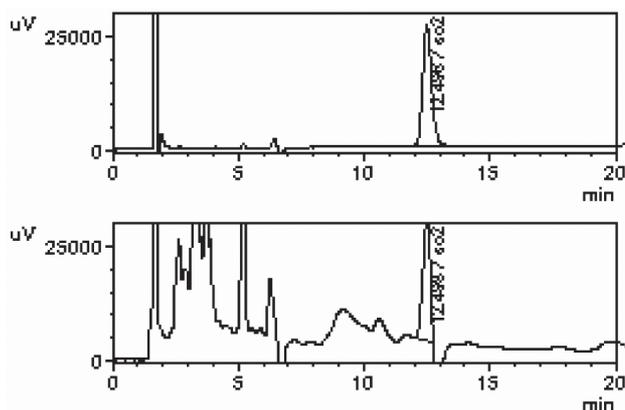


図12 HPLCによるクロマトグラム
上：標準溶液 10 $\mu\text{g/mL}$
下：竹天削箸 8.9 $\mu\text{g/mL}$

RSD = 1.2%であった。

3) 時間経過による標準溶液の濃度変化

標準品を超純水で調製したものと、1% TEA溶液で調製したものについて、10時間経過による亜硫酸イオンの濃度変化を調べた。その結果を図14に示す。

1% TEA溶液で調製した標準品は1.0 $\mu\text{g/mL}$ の場合も、20 $\mu\text{g/mL}$ の場合も変化は見られなかった。超純水で調製したものは、徐々に減少し20 $\mu\text{g/mL}$ の場合で10時間後には60%、1.0 $\mu\text{g/mL}$ の場合で50%ほどの面積値が減少した。標準品の安定性を保つには、1% TEA溶液で希釈調製する必要があることが確認できた。

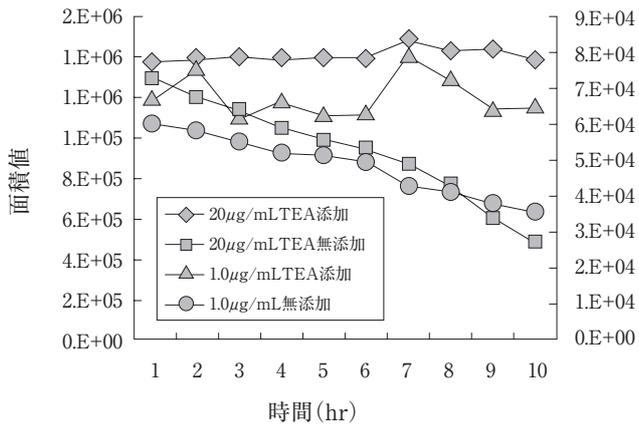


図14 時間経過に伴う標準溶液の変化
左目盛：20 µg/mL
右目盛：1.0 µg/mL

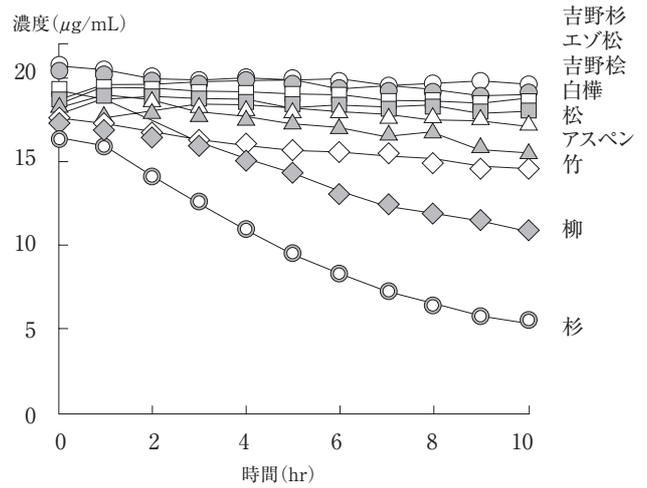


図15 20µg/mL添加試験溶液中の
亜硫酸イオンの安定性

4) 時間経過による試験溶液中の亜硫酸イオンの濃度変化

試料数が多い場合、試験溶液を調製後、分析までに時間を要することがある。そこで、放置時間に伴って、どの程度、試験溶液中の亜硫酸イオンが変化するのかを調べた。9種類の材質を用いて試験溶液を調製し、二酸化硫黄標準原液を20 µg/mLになるように添加したもの(図15)と0.6 µg/mLになるように添加したもの(図16)を、1時間ごとに10時間経時的に測定した。20 µg/mL 添加したものは、10時間後、吉野杉、エゾ松、吉野松、白樺、松は殆ど減少しなかった。竹、アスペン、松は時間の経過に伴いやや減少傾向を示したが、柳(50%の減少)、杉(75%の減少)では顕著であった。0.6 µg/mL 添加したものは、1時間後に、ほとんどの材質で20%~30%減少したが、吉野松、吉野杉、白樺、松、アスペン、竹、エゾ松は、その後、10時間まで殆ど減少しなかった。柳と杉は、約50%減少した。そこで、柳と杉の試験溶液の安定化に向け、検討を行った。検討の結果、1%になるようにTEAを添加すると、柳は29%の減少、杉は5%程度の減少に抑えられた(図17)。亜硫酸イオンは、酸化及び還元されやすいため、迅速に作業を進める必要がある。

5) 9種類の材質を用いた添加回収試験

9種類の材質を用いて、通知法に従い試験溶液の調製を行い、二酸化硫黄標準原液を0.6 µg/mL、1.0 µg/mL、20 µg/mLになるように添加し、測定条件4.2)にて測定した。柳、杉には1%になるようにTEAを添加した。その結果を表2、図18に示す。

竹、アスペン、白樺、松、エゾ松、吉野杉、吉野松

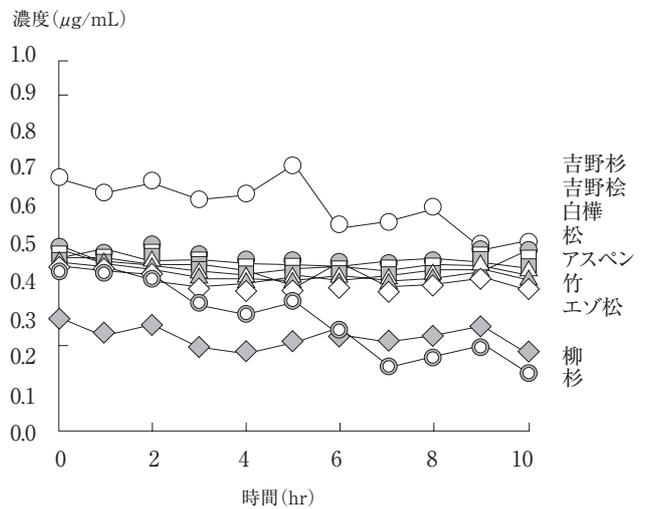


図16 0.6µg/mL添加試験溶液中の
亜硫酸イオンの安定性

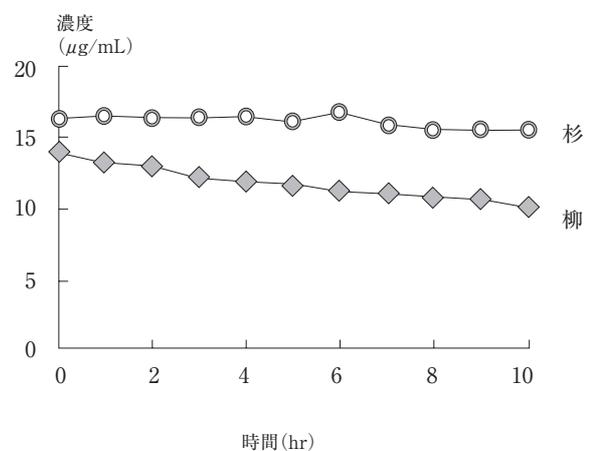


図17 杉、柳に1%になるようTEAを添加したときの
亜硫酸イオンの安定性

の回収率は67~98%で、RSDは1~12%と良好な結果を示した。柳については、54~63%の回収率であった。杉については、0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加と1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加では回収率25~40%、20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加では82%の回収率であった。杉と柳のRSDは1~30%であった。HPLC法による測定は、竹、アスペン、白樺、松、エゾ松、吉野杉、吉野松、限度値付近の杉については測定可能と考えられるが、柳、定量下限値付近の杉については測定濃度が低く、測定に注意を要すると考えられた。

表2 HPLCによる9種類材質割りばしの測定 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

| 材質 | 0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加 | | 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加 | | 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加 | |
|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|
| | 平均 | RSD% | 平均 | RSD% | 平均 | RSD% |
| 竹 | 0.41 | 7.4 | 0.87 | 8.0 | 16.1 | 6.1 |
| アスペン | 0.40 | 3.6 | 0.73 | 7.9 | 18.3 | 5.1 |
| 白樺 | 0.45 | 4.0 | 0.71 | 8.5 | 18.8 | 6.5 |
| 杉 | 0.24 | 17.8 | 0.25 | 27.7 | 16.4 | 1.3 |
| 松 | 0.43 | 3.7 | 0.94 | 7.4 | 17.1 | 3.5 |
| 柳 | 0.38 | 15.5 | 0.54 | 5.4 | 12.4 | 8.2 |
| エゾ松 | 0.41 | 6.0 | 0.81 | 11.4 | 18.3 | 6.6 |
| 吉野杉 | 0.43 | 7.7 | 0.91 | 4.3 | 18.1 | 1.8 |
| 吉野松 | 0.59 | 11.9 | 0.81 | 3.5 | 17.0 | 2.1 |

(n = 6)

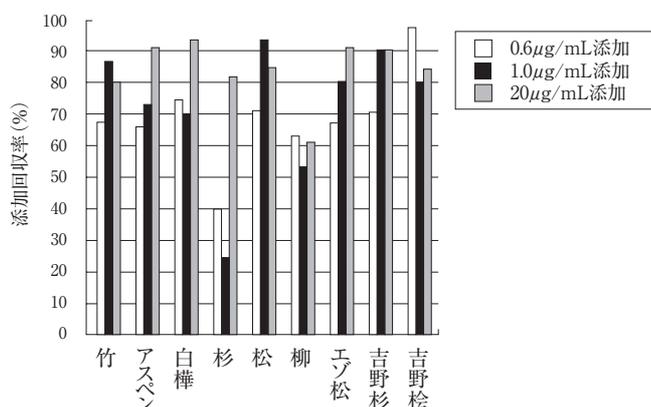


図18 HPLCによる添加回収試験結果

6) 亜硫酸塩が残留する竹箸の測定

亜硫酸塩が残留する割りばしの同一ロット中の個体差をみるために、亜硫酸塩が定量下限(0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$)付近、限度値の1/2(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)付近、限度値(20 $\mu\text{g}/\text{mL}$)付近に検出された竹箸3製品を6~10膳用いて測定した結果を表3に示す。

この結果、最大値と最小値の差が大きく、限度値付近濃度でも最大値と最小値の比が1.5倍程度あり、3膳の平均値はRSD=63%, 19%, 6%となる。同一製品であっても大きな差が見られたことから、検出した場合は、個体差にも注意を要すると考えられた。

表3 亜硫酸塩が残留する竹箸の測定 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

| 種類 | 平均 | 最大 | 最小 | RSD% |
|--------------------|------|------|------|------|
| 竹利休箸 (定量下限付近) | 0.24 | 0.79 | 0.11 | 109 |
| 竹天削箸 (限度値1/2付近) | 7.65 | 9.96 | 3.67 | 33.5 |
| 竹天削箸 (限度値付近) | 15.1 | 18.0 | 13.2 | 10.5 |

(n=6~10)

7) 過酸化水素水添加による確認方法

今回の試験方法では、多種多様な割りばし中に残留する亜硫酸塩の測定において、共存物質の影響を必ずしも排除できない場合も想定される。そこで、測定試料から亜硫酸イオンのピークと疑わしいピークが検出されたときの確認手段について検討した。亜硫酸イオンは酸化されやすく硫酸イオンに変化しやすい。そこで、検出した亜硫酸イオンを過酸化水素水で硫酸イオンに変換し、クロマトグラム上のピークが消えることで、亜硫酸イオンの確認をする方法を検討した。9種類の材質の試験溶液を用い、濃度が5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ になるように二酸化硫黄標準原液を添加したものに、容量で5%の過酸化水素水(1%過酸化水素水500 μL)を添加して測定した。全ての材質で添加した亜硫酸イオンは、酸化されてピークも消滅し、検出されなかった。その結果を表4に示す。定量下限付近もしくはそれ以下ではあるが亜硫酸イオンのピークと疑わしいピークが見られた杉、松材質について同様に測定した結果を表5に示す。杉、松材質に見られた疑わしいピークには過酸化水素水が影響を与えないことがわかった。

今回の結果から亜硫酸イオンの保持時間付近にピークがある場合、過酸化水素水添加でピークが消滅することにより亜硫酸イオンを確認できると考えられる。

表4 過酸化水素水添加による確認試験 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

| 材質 | 試料 | 試料 +std5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 試料 +std5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ +H ₂ O ₂ |
|------|----|-------------------------------------|---|
| 竹 | 0 | 3.66 | 0 |
| アスペン | 0 | 4.37 | 0 |
| 白樺 | 0 | 4.72 | 0 |
| 杉 | 0 | 3.53 | 0 |
| 松 | 0 | 4.72 | 0 |
| 柳 | 0 | 3.41 | 0 |
| エゾ松 | 0 | 4.61 | 0 |
| 吉野杉 | 0 | 4.18 | 0 |
| 吉野桧 | 0 | 4.63 | 0 |

文 献

- 1) 山嶋裕季子, 他: 東京都健康安全研究センター研究年報, **48**, 174-177 (1997)
- 2) 厚生労働省通知食監発第0121001号: 平成15年1月21日
- 3) 河村葉子, 他: 食品用器具・容器包装等の安全性確保に関する研究, 118-145
- 4) 山嶋裕季子, 他: 東京都健康安全研究センター研究年報, **56**, 135-140 (2005)
- 5) 厚生労働省通知食監発第1113001号: 平成19年11月13日
- 6) 松本ひろ子, 他: 食品衛生学雑誌, **42**, 329-334 (2001)
- 7) 下井俊子, 他: 食品衛生学雑誌, **45**, 332-338 (2004)

表5 疑わしい亜硫酸塩を検出した場合の確認試験 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

| 材質 | 試料 | 試料+H ₂ O ₂ | 試料 +std5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ +H ₂ O ₂ |
|----|------|----------------------------------|---|
| 杉 | 0.69 | 0.62 | 0.49 |
| 松 | 0.31 | 0.34 | 0.41 |

奈良県の地下水質の概況について

植田 直隆

General Situation of Underground Water Quality in Nara Prefecture

Naotaka UEDA

緒 言

地下水は昔からわが国では重要な水源の1つである。しかし昭和57年から58年の環境庁等の調査で、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの全国的な地下水汚染が明らかになり、平成元年に水質汚濁防止法が改正された。それに伴い都道府県は地下水の水質汚濁の状況を監視し、その結果を公表しなければならないようになった。

そこで奈良県および奈良市は平成2年2月から水質汚濁防止法第16条の規定に基づき、知事が毎年作成する水質測定計画に従い、奈良県の区域に属する地下水の水質のモニタリング調査を実施してきた。このため平成19年度末までに、延べ1375検体のデータが蓄積されている。そこでこれらデータを活用して県下の地下水質の状況を解析した。

方 法

調査地点は大和川流域および五條市については概ね2km、その他の地点については概ね10km四方で区分された区画から原則1地点が選定されている。

また調査項目は環境基準25項目（カドミウム、全シアン、鉛、六価クロム、ひ素、総水銀、アルキル水銀、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,3-ジクロロプロペン、チウラム、シマジン、チオベンカルブ、ベンゼン、セレン、ほう素、ふっ素および「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」）および要監視25項目（クロロホルム、トランス-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、p-ジクロロベンゼン、イソキサチオン、ダイアジノン、フェニトロチオン、イソプロチオラン、オキシシン銅、クロロタロニル、プロピザミド、E P N、ジクロロボス、フェノブカルブ、イプロベンフォス、クロロニトロフェン、トルエン、キシレン、フタル酸

ジエチルヘキシル、ニッケル、モリブデン、アンチモン、1,4-ジオキサン、全マンガンおよびウラン）である。

今回この調査で比較的高頻度で検出された項目について濃度マップを作成した。次に主成分分析の手法を用いて人為的か地質由来かの発生原因も検討した。また井戸の深さを20mを境にして2つの井戸に分類して、濃度の頻度分布からもその発生原因を検討した。最後に継続して比較的高濃度で検出している井戸について、その濃度変化の推移を示した。

結果および考察

1. 概況調査の集計表

このモニタリング調査は地域の全体的な地下水質の概況を把握するための調査（概況調査）および継続的な監視のための調査（定期モニタリング調査）に分かれる。このうち概況調査で環境基準値・指針値を超過したことがあるか、もしくは検出率の高かった14項目の集計表を表1に示した。

この中でひ素、ほう素およびふっ素は検体の0.7～0.9%で環境基準値を超えていた。また検出率もひ素で8.6%、ほう素で41.5%、ふっ素で47.7%と高かった。

金属類では鉛およびニッケルの検出率それぞれ16.1%、36.4%と高く、鉛は0.7%で環境基準値を超えていた。検体数は少ないものの、全マンガンは15%で環境基準値を超えていた。検出率も44%と高かった。総水銀は2井戸で環境基準値を超過したことがあった。

「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」は92.6%の検体で検出され、全体の6.5%で環境基準値を超えていた。

農薬類では、ジクロロボスおよびフェニトロチオンで指針値を超過したことがあったが、いずれも一過性であった。

揮発性有機化合物では、1井戸でシス-1,2-ジクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンが環境基準値を超過していたことがあった。

クロロホルムおよびフタル酸ジエチルヘキシルはそ

表1 集計表

| | 鉛 | ひ素 | 総水銀 | シス-1,2-ジクロロエチレン | テトラクロロエチレン | フェニトロチオン | ジクロロボス |
|------------------------|-------|-------|--------|-----------------|------------|----------|--------|
| 報告下限値 ^(*) | 0.002 | 0.001 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0003 | 0.001 |
| 基準値・指針値 ^(*) | 0.01 | 0.01 | 0.0005 | 0.04 | 0.01 | 0.003 | 0.008 |
| 最大値 ^(*) | 0.034 | 0.035 | 0.004 | 0.48 | 0.012 | 0.067 | 0.009 |
| 基準値・指針値以上 | 9 | 12 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| 検出数 | 206 | 110 | 4 | 8 | 10 | 2 | 1 |
| 検体数 | 1280 | 1279 | 1280 | 923 | 1281 | 833 | 833 |
| 超過率 | 0.7% | 0.9% | 0.2% | 0.1% | 0.1% | 0.2% | 0.1% |
| 検出率 | 16.1% | 8.6% | 0.3% | 0.9% | 0.8% | 0.2% | 0.1% |

| | ほう素 | ふっ素 | 硝酸性窒素+亜硝酸性窒素 | 全マンガン | クロロホルム | フタル酸ジエチルヘキシル | ニッケル |
|------------------------|-------|-------|--------------|-------|--------|--------------|-------|
| 報告下限値 ^(*) | 0.01 | 0.1 | 0.06 | 0.02 | 0.0002 | 0.005 | 0.001 |
| 基準値・指針値 ^(*) | 1 | 0.8 | 10 | 0.2 | 0.06 | 0.06 | - |
| 最大値 ^(*) | 2.4 | 1.5 | 45 | 0.92 | 0.022 | 0.035 | 0.1 |
| 基準値・指針値以上 | 6 | 6 | 60 | 8 | 0 | 0 | - |
| 検出数 | 346 | 397 | 856 | 23 | 105 | 35 | 303 |
| 検体数 | 833 | 833 | 924 | 52 | 833 | 833 | 833 |
| 超過率 | 0.7% | 0.7% | 6.5% | 15% | 0% | 0% | - |
| 検出率 | 41.5% | 47.7% | 92.6% | 44% | 12.6% | 4.2% | 36.4% |

(*) 単位はmg/L

れぞれ12.6%、4.2%の検体で検出されたが、ともに指針値を超過した井戸はなかった。

2. 濃度マップ

概況調査で検出率の高かった8項目（鉛、ひ素、ほう素、ふっ素、「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」、クロロホルム、フタル酸ジエチルヘキシルおよびニッケル）について濃度マップを作成し、図1-1～図1-8に示した。1つの区画内に複数のデータがある場合は平均値で代表させた。なお全マンガンは検出率は高かったが、検体数が少なかったため濃度マップ作成からは除外した。

地域で顕著な差は見られなかったが、次のような傾向があった。鉛は県下全域で低濃度で広く分布していた。ひ素も県北中部で検出される地域が多く、一部でやや高濃度の地域があった。ほう素およびふっ素は県北中部で検出される地域が多かった。

「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」は県内広く分布していたが、特に平野部で高濃度な地域があった。クロロホルムは平野部で比較的高濃度の地域が点在していた。フタル酸ジエチルヘキシルは低濃度で点在していた。

ニッケルは平野東端部で高濃度の地域があった。また県南部でも地下水への影響が認められ、これは中央

構造線等に沿って産する超塩基性岩などの地質の影響を受けたためと思われる。¹⁾

3. 主成分分析

同じく検出率の高い8項目についての主成分分析の主成分1と主成分2の関係を図2に示した。主成分1は汚染原因が地質由来か人為的かを示している。図から{ほう素・ふっ素・ひ素}、{鉛・ニッケル・「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」}、{クロロホルム} および {フタル酸ジエチルヘキシル} の4つのグループに分類できた。{ほう素・ふっ素・ひ素} は地質由来、{フタル酸ジエチルヘキシル} は人為的由来と推定できたが、{鉛・ニッケル・「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」} および {クロロホルム} については主成分分析では原因を推定できなかった。

硝酸により地下水が酸性化し、重金属が溶出するとの報告²⁾がある。今回の調査ではpHの測定を実施していないし、硝酸、鉛およびニッケルの間に相関もなかったため、この報告の確認はできなかった。しかし主成分分析で鉛、ニッケルおよび「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」が同じグループに入ったのは硝酸による酸性化で鉛およびニッケルが溶出したことが影響している可能性がある。

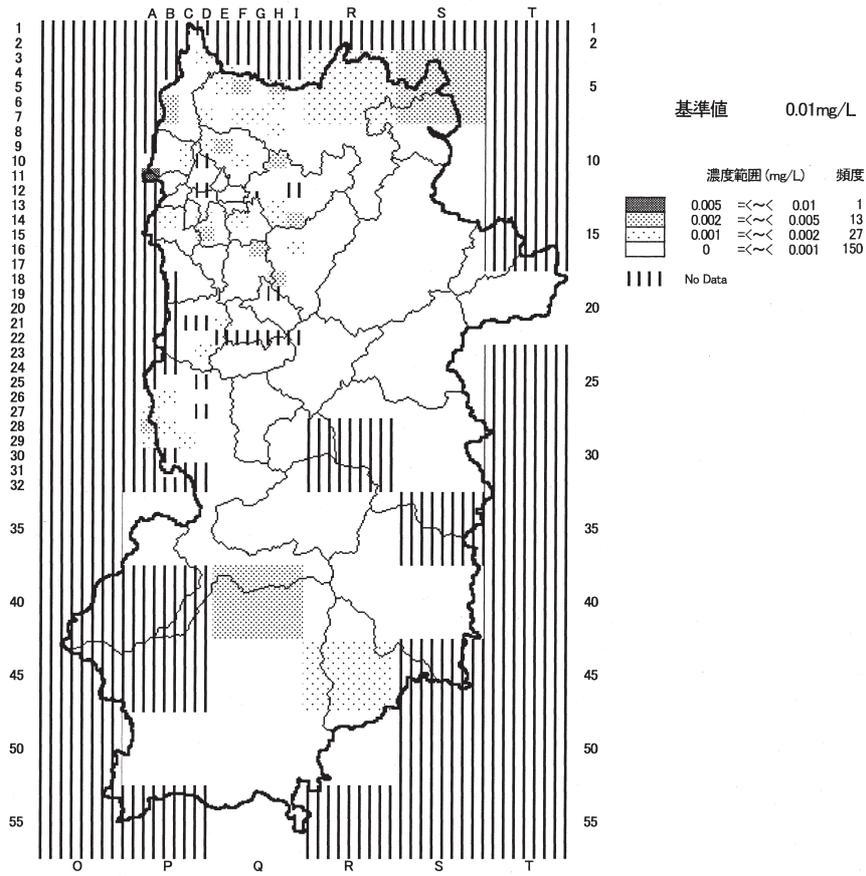


図1-1 鉛の濃度分布図

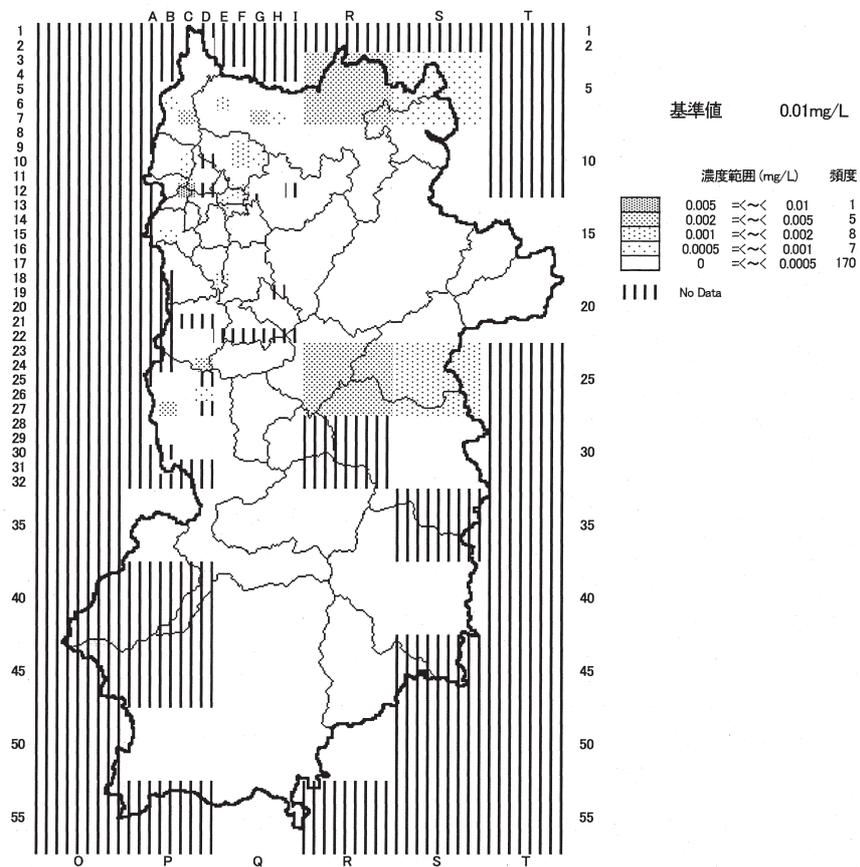


図1-2 ひ素の濃度分布図

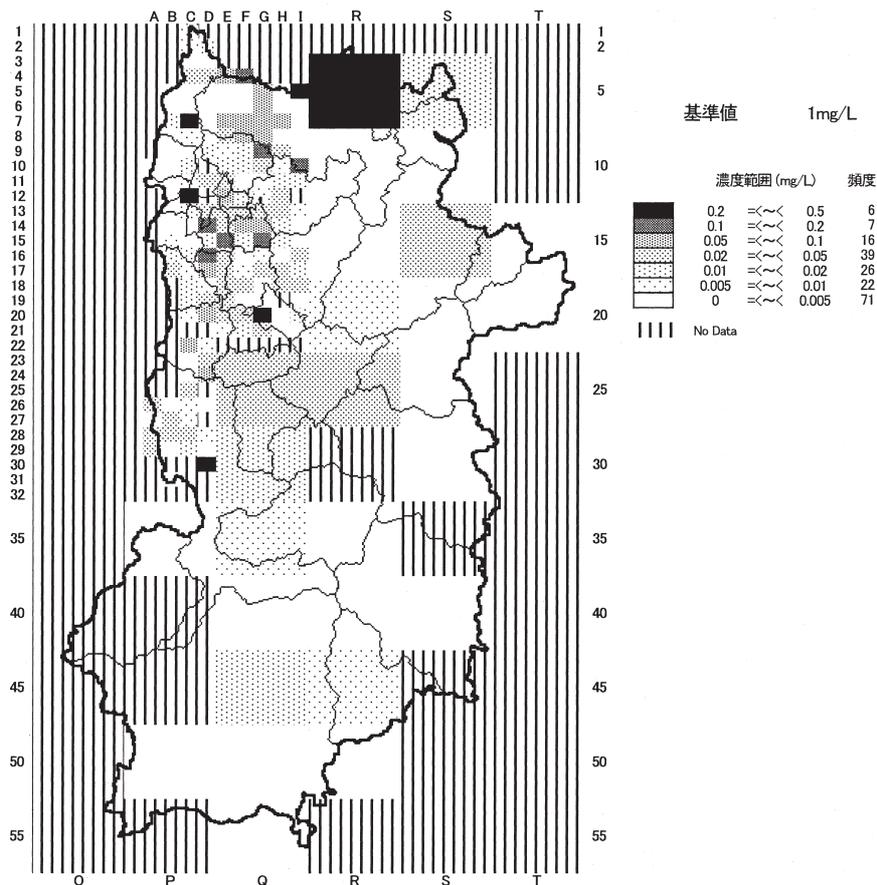


図1-3 ほう素の濃度分布図

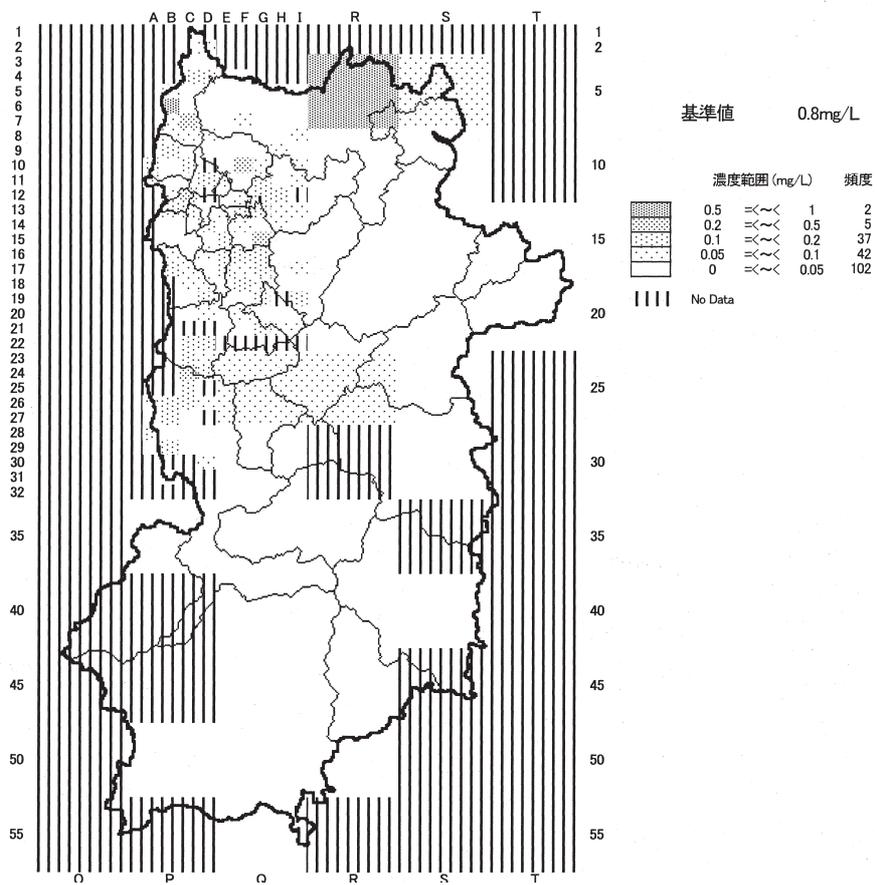


図1-4 ふっ素の濃度分布図

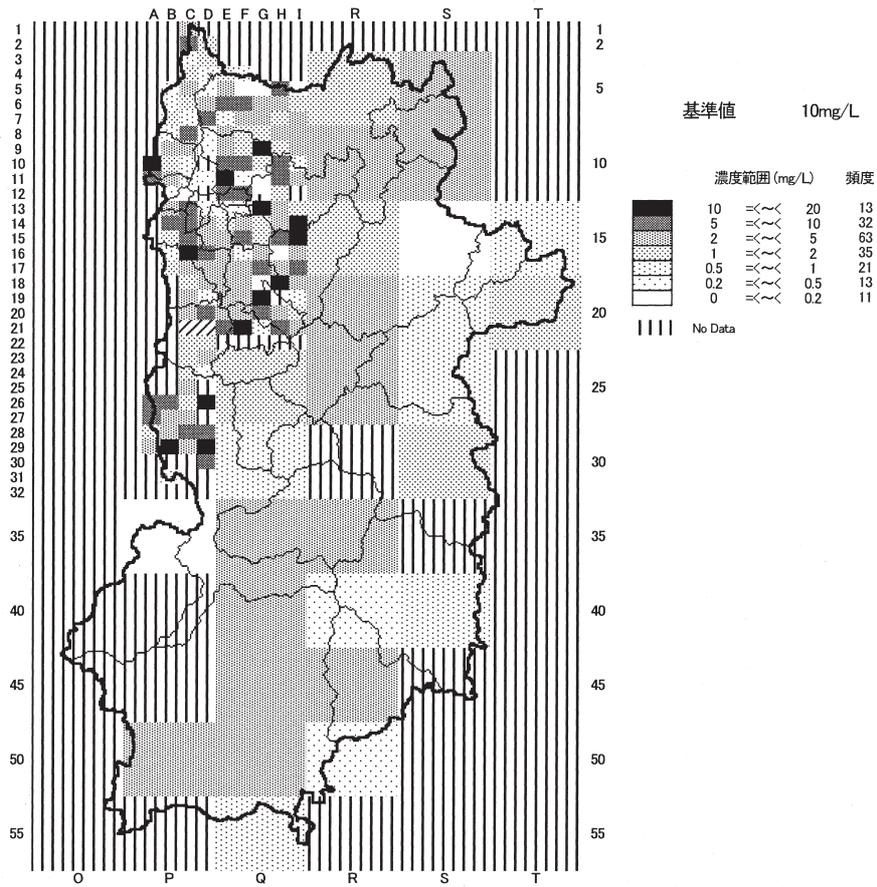


図1-5 「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」の濃度分布図

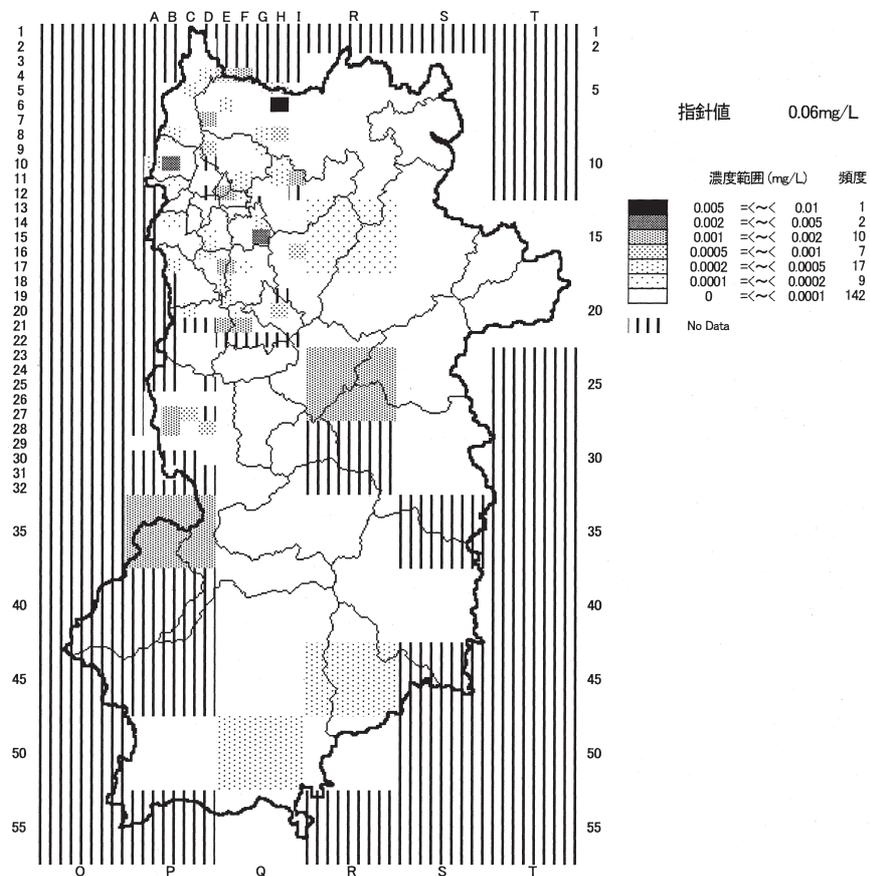


図1-6 クロロホルムの濃度分布図

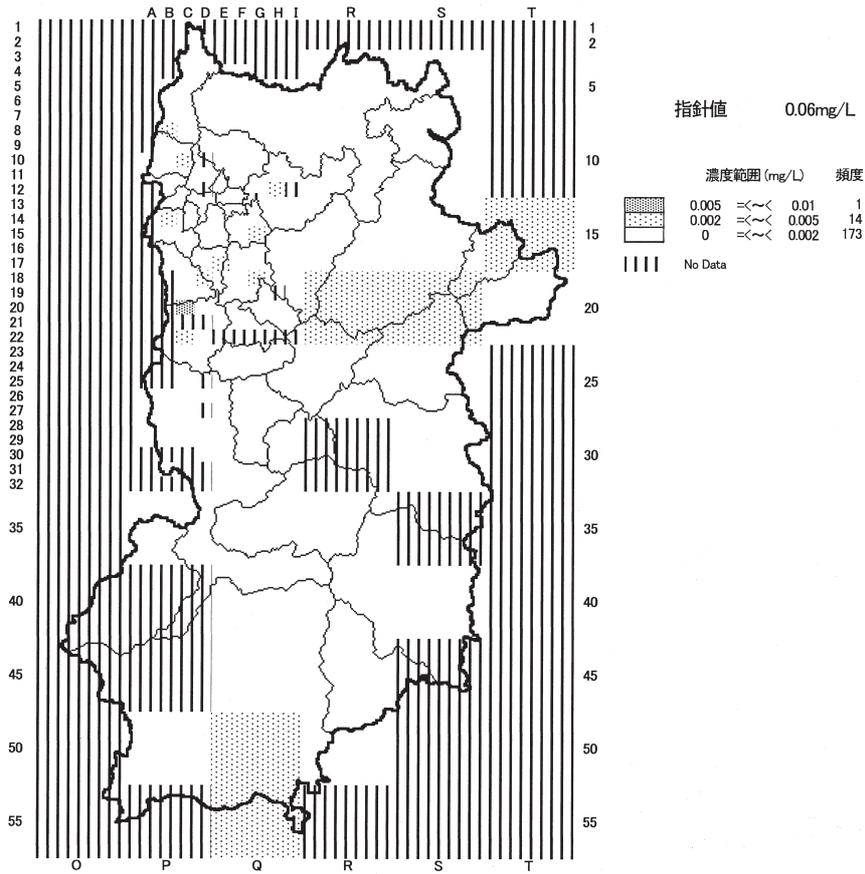


図1-7 フタル酸ジエチルヘキシルの濃度分布図

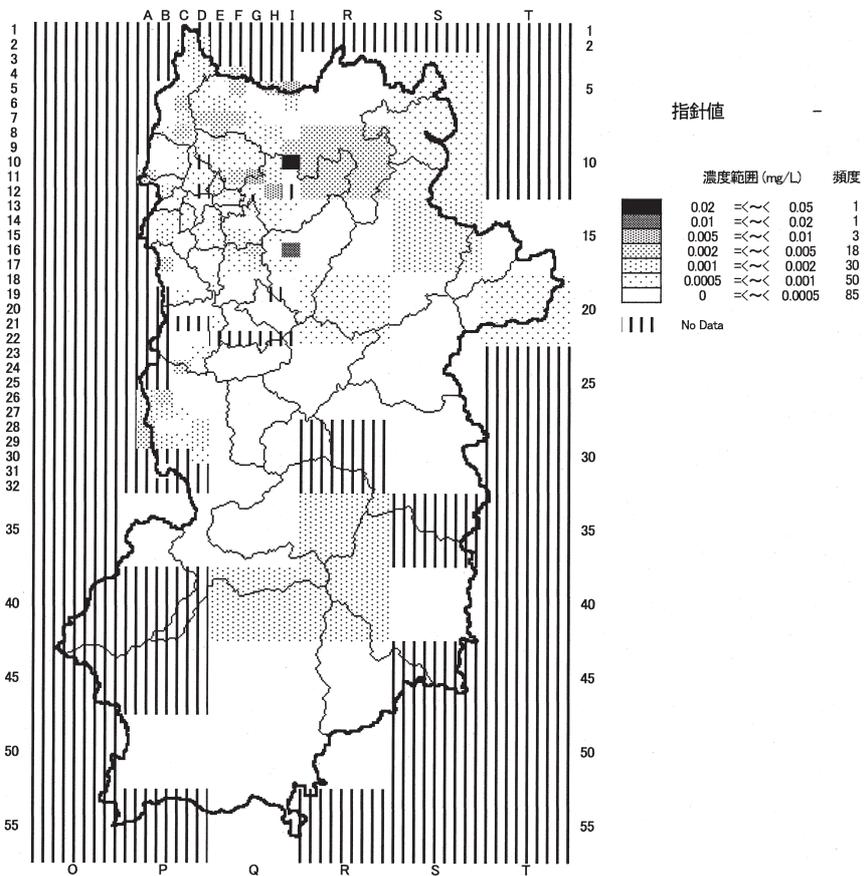


図1-8 ニッケルの濃度分布図

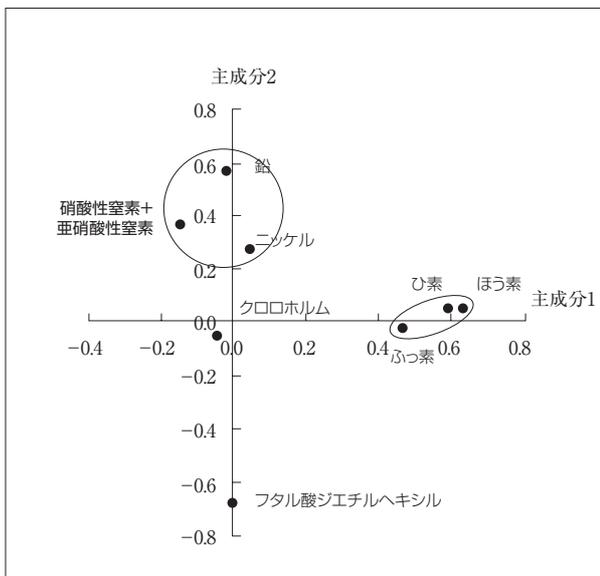


図2 主成分分析の結果

4. 井戸の深さ別による濃度頻度

次に井戸の深さ20mを境にして、浅い井戸と深い井戸に分類し、検出井戸について濃度別の頻度を示した。なお同一井戸で複数の測定がある場合は平均値でその井戸の濃度値とした。

ほう素、ふっ素、鉛およびニッケルは20mより浅い井戸と深い井戸で、濃度の頻度分布のパターンが類似していたことから汚染原因は地質由来と推定された。ひ素では深い井戸で頻度分布が高濃度側に若干シフトしていた。このためひ素も汚染原因は地質由来と推定された。以上の5項目についてはこれら物質を含んだ鉱物が地下に存在して次第に地下水に溶出していったものと思われる。

一方、図3に示したように「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」は浅い井戸と深い井戸で頻度分布のパターンが異なり、浅い井戸の方が高濃度側にシフトしていた。汚染は肥料過多や家畜し尿の浸透など人為的な原因と考えられるが、深い井戸でも検出例が多かったのはかなり以前から汚染が継続して深い井戸にも汚染が及んでいる可能性がある。

クロロホルムおよびフタル酸ジエチルヘキシルでは20mより浅い井戸で検出された例はそれぞれ184井戸中51と184井戸中30であった。一方20mより深い井戸で検出された例はそれぞれ25井戸中3と26井戸中2と少なかった。このためクロロホルムおよびフタル酸ジエチルヘキシルの検出された井戸は20mより浅い井戸の方が多く、それらの汚染源は人為的なものと推定される。

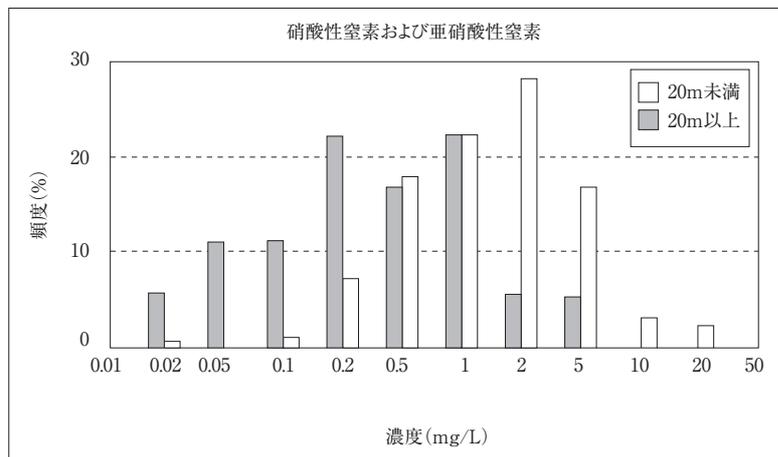


図3 20mより浅い井戸と深い井戸別の濃度別頻度分布

5. 継続して汚染物質を検出している井戸の事例

次に継続して汚染物質を検出している井戸の事例を示した。図4-1には、ほう素、ふっ素およびひ素が同時に継続して検出しているC-12の区画内の井戸（図1の地図で東西方向Cおよび南北方向12で示される区画内に存在する井戸）についての濃度の経時変化を表した。ここに示した井戸の深さは50mであるが、これら3項目は上記で示したように汚染原因は地質由来であり、図からもわかるようにほう素およびふっ素はほぼ一定の濃度で推移していた。ひ素は減少傾向にあった。

図4-2にはC-16区画内の井戸の「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」の経時変化を表した。ここに示した井戸の深さは7mであり、上記でも述べたように汚染原因は人為的なものと推定される。汚染は長期間、高濃度で継続していて、平成18年および19年の測定ではいずれも40mg/Lを超えていた。

図4-3にはクロロホルムが比較的高濃度で検出された井戸（E-21区画内）での経時変化を示した。この井戸では平成13年6月をピークにその濃度は次第に減少していった。平成13年6月以前にクロロホルムが何らかの原因で地下へ浸透していったものと思われる。

図4-4にはD-22区画内の井戸でのテトラクロロエチレンおよびシス-1,2-ジクロロエチレンの経時変化を表した。ここに示した井戸の深さは10mである。シス-1,2-ジクロロエチレンはテトラクロロエチレンが脱塩素化して生成するといわれている。この井戸では平成11年9月の測定では両項目とも報告下限値未満であっ

た。3年後の平成14年6月にはシス-1,2-ジクロロエチレンは高濃度を示したが、テトラクロロエチレンは低濃度であった。そのためこの3年の間に一時的なテトラクロロエチレンの地下浸透があり、その後脱塩素化してシス-1,2-ジクロロエチレンを生じたことを示していると思われる。平成15年7月以降はともに低濃度で推移し、平成17年5月には報告下限値未満になった。なお両項目が検出されていた期間、同じくテトラクロロエチレンの脱塩素化で生じるといわれているトリクロロエチレンも微量ながら同時に検出されていた。

まとめ

「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」は県内広く分布

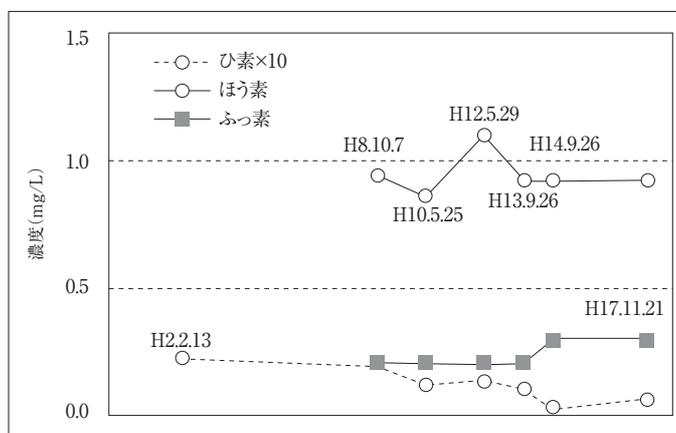


図4-1 ひ素、ほう素およびふっ素の経時変化(C-12)

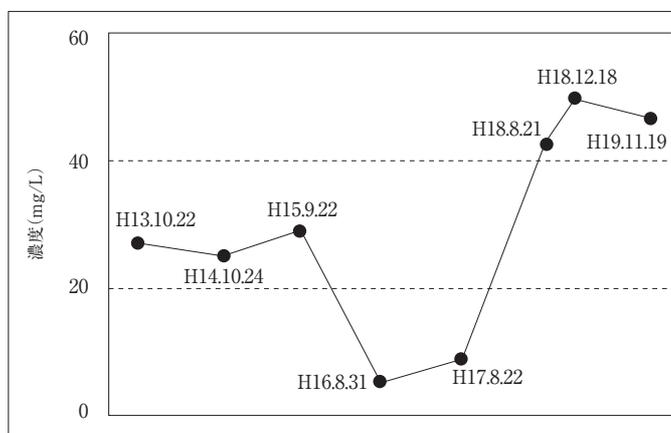


図4-2 「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」の経時変化(C-16)

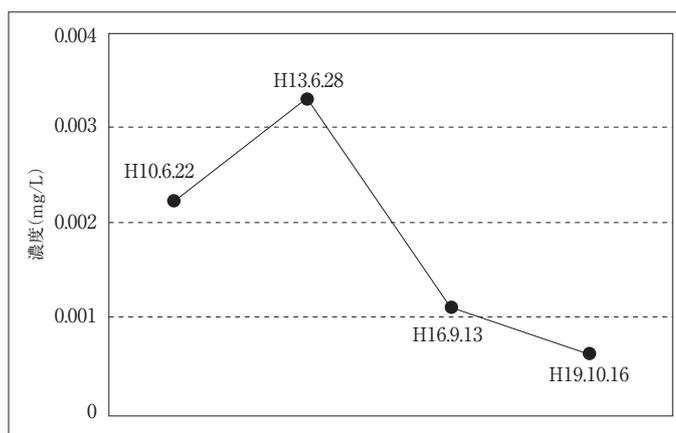


図4-3 クロロホルムの経時変化(E-21)

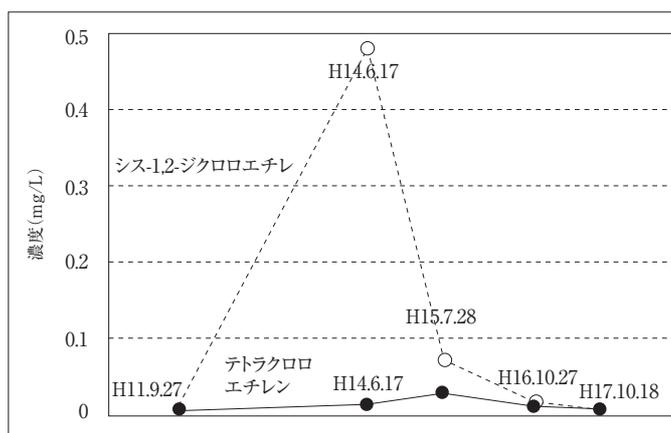


図4-4 シス-1,2-ジクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの経時変化(D-22)

参考文献

- 1) 地球化学図：
<http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geochemmap/>
- 2) 田中，他：土木学会年次講演会講演概要集 第7部 55, 306-307 (2000)

ポジティブリスト制度施行後の農作物中の残留農薬調査

田中 健・山下浩一・浦西克維

A Study on Pesticide Residues for agricultural products after the “Positive List” system is enforced

Takeshi TANAKA・Hirokazu YAMASHITA and Katsushige URANISHI

緒 言

食品に残留する農薬等のポジティブリスト制度が平成18年5月29日に施行されてから約3年が経過した。

ポジティブリスト制度施行後（以下、単に施行後という）は、加工食品を含む全ての食品を対象として、従来は基準のなかった農薬にも一律基準値¹⁾、または暫定基準値²⁾が適用されることになり、食品衛生法違反食品の増加が懸念された。

そこで、県内に流通している農作物等の残留農薬について、施行後の農薬の検出率や違反数を調べ、施行前との比較を行ったので以下にその結果を報告する。

方 法

1. 試料及び使用データ

ポジティブリスト制度が施行された平成18年度から平成20年度に奈良県内で収去された農作物等321検体（国産品210、輸入品111）の検査結果を用いた。ポジティブリスト制度施行前（以下、単に施行前という）の平成10年度から17年度の農作物等の収去結果は先の報告値³⁾を用いた。

2. 検査対象農薬

1) 検査項目数

施行以後の平成18年度からは116農薬を測定した

表1 検査対象農薬

| 用 途 | 農 薬 名 | 農薬数 |
|-------|---|-----|
| 殺虫剤 | E P N, XMC, アルドリン, イサゾホス, イソキサチオン, イソフェンホス, イソプロチオラン, イプロベンホス, エスプロカルブ, エチオン, エトプロホス, エトリムホス, エンドリン, カズサホス, キナルホス, クロルピリホス, クロルピリホスメチル, クロルフェナピル, クロルフェンビンホス, クロロベンジレート, サリチオン, シアノフェンホス, シアノホス, ジクロフェンチオン, ジクロルボス, ジコホール, シハロトリン, シフルトリン, シベルメトリン, ジメチルビンホス, ジメトエート, スルプロホス, ダイアジノン, チオベンカルブ, チオメトン, デイルドリン, テトラクロルビンホス, テブフェンピラド, テフルトリン, テルブホス, トリブホス, トルフェンピラド, パラチオン, パラチオンメチル, ピフェントリン, ピペロホス, ピラクロホス, ピラゾホス, ピリダフェンチオン, ピリダベン, ピリプロキシフェン, ピリミホスメチル, フェナミホス, フェントロチオン, フェノチオカルブ, フェノトリン, フェンスルホチオン, フェンチオン, フェントエート, フェンバレレート, フェンプロパトリン, フルアクリピリム, プロチオホス, プロパホス, プロパルギット, プロフェノホス, プロボキシル, プロモプロピレート, プロモホス, ペルメトリン, ホサロン, ホスチアゼート, ホスファミドン, ホスメット, ホルモチオン, ホレート, マラチオン, メチダチオン, メトキシクロール | 79 |
| 殺菌剤 | アザコナゾール, エディフェンホス, オキサジキシル, キントゼン, クレソキシムメチル, ジエトフェンカルブ, ジクロラン, シプロコナゾール, テクナゼン, テブコナゾール, トリアジメノール, トリフロキシストラビン, トルクロホスメチル, ニトロータール, イソプロピル, ビテルタノール, ピリフェノックス, ビンクロゾリン, フェナリモル, フェンブコナゾール, フェンプロピモルフ, フサライド, プピリメート, ブプロフェジン, フルトラニル, フルトリアホール, プロシミドン, プロピコナゾール, ブロモブチド, ベナラキシル, ベンコナゾール, ミクロブタニル, メプロニル | 32 |
| 除草剤 | アセトクロール, アトラジン, アメトリン, アラクロール, エトフメセート, オキサジアゾン, オキシフルオルフェン, カルフェントラゾンエチル, キノクラミン, クロマゾン, クロルタールジメチル, クロルプロファミ, ジクロホップメチル, ジフェナミド, ジフェノコナゾール, ジメタメトリン, ジメピベレート, ターバシル, テトラジホン, トリアレート, トリフルラリン, ナプロパミド, ノルフルラゾン, ビフェノックス, プタミホス, フラムプロップメチル, フルミオキサジン, フルミクロラックベンチル, プレチラクロール, プロバクロール, プロパニル, プロビザミド, プロマシル, プロメトリン, ヘキサジノン, ペンディメタリン, ベンフルラリン, メトラクロール, メフェナセット | 39 |
| 生長調整剤 | バクトプロラゾール, ベノキサコール | 2 |
| 計 | | 152 |

(図1). なお、平成18年度は17年度年度の91農薬のうち27農薬を削除し引き換えに52農薬を追加、平成19年度は21農薬、平成20年度は20農薬を入れ換え、延べ152農薬を測定した(表1). 内訳は殺虫剤79農薬、殺菌剤32農薬、除草剤39農薬、生長調整剤2農薬である.

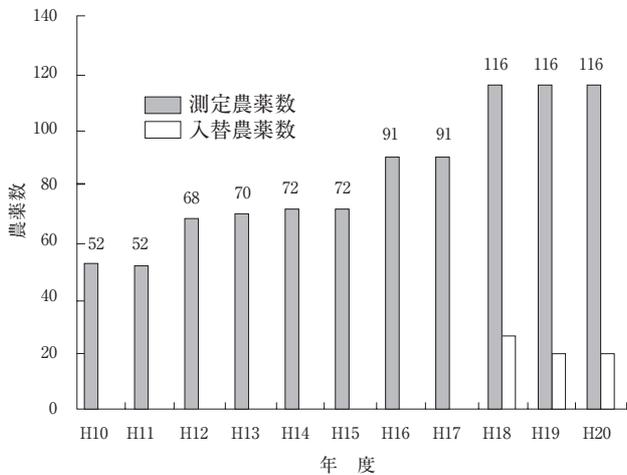


図1 測定農薬および入替農薬数

3. 検査方法

前報に従った³⁾. なお、平成18年度からはSFE抽出法に加えて溶媒抽出法も併用した.

結果及び考察

1. 残留農薬検出率

1) ポジティブリスト制度施行後の残留農薬検出率

施行後に収去した農作物等検査結果を表2に示した.

検査した321検体のうち38検体で農薬が検出され、検出率(以下、検体検出率という)は11.8%であった.

そのうち国産品の検体検出率は13.3%で、内訳は野菜類が9.7%、果実類が18.8%、加工食品が9.1%であり、果実類の検体検出率が比較的高かった. 輸入品の検体検出率は9.0%で、野菜類及び加工食品は農薬が検出されたものは無かった. しかし、果実類のレモン、オ

表2 ポジティブリスト制度施行後の残留農薬の検出率

| | 検査数 | 検出数 | 検出率 (%) | 複数検出数 | 複数検出率 (%) | 検査項目数 | 検出項目数 | 検出率 (%) |
|------|-----|-----|---------|-------|-----------|-------|-------|---------|
| 総数 | 321 | 38 | 11.84 | 13 | 4.05 | 25530 | 52 | 0.20 |
| 国産品 | 210 | 28 | 13.33 | 13 | 6.19 | 20033 | 42 | 0.21 |
| 野菜類 | 114 | 11 | 9.65 | 4 | 3.51 | 11208 | 14 | 0.12 |
| 果実類 | 85 | 16 | 18.82 | 9 | 10.59 | 7777 | 27 | 0.35 |
| 加工食品 | 11 | 1 | 9.09 | 0 | 0.00 | 1048 | 1 | 0.10 |
| 輸入品 | 111 | 10 | 9.01 | 0 | 0.00 | 5497 | 10 | 0.18 |
| 野菜類 | 22 | 0 | 0.00 | 0 | 0.00 | 1616 | 0 | 0.00 |
| 果実類 | 12 | 10 | 83.33 | 0 | 0.00 | 1104 | 10 | 0.91 |
| 加工食品 | 77 | 0 | 0.00 | 0 | 0.00 | 2777 | 0 | 0.00 |

レンジの検体検出率は83.3%と高かった.

また、検査項目数25530のうち延べ52項目の農薬を検出し、項目数での検出率(以下、項目数検出率という)は総数で0.20%であった. そのうち国産品は0.21%で、内訳は野菜類が0.12%、果実類0.35%、加工食品0.10%であった. 同様に輸入品は0.18%で、野菜類・加工食品0%、果実類で0.91%であった.

2) ポジティブリスト制度施行前後の比較

県内に流通する農作物等の施行前後における農薬の検出率を比較して図2に示した.

(1) 総数(国産品と輸入品の合計)

施行後の検体検出率は11.8%で施行前の16.5%と比較して若干低下した(図2上段左). 国産品、輸入品ともに低下傾向は見られるが、特に輸入品の低下が16.8%から9%と著しかった.

項目数検出率は、検体検出率と同様に施行後で0.20%と低下したが、その傾向はより顕著であった(図2上段右).

(2) 国産品

国産品は施行前と比較して、検体検出率は低下したが、野菜類は逆に施行後で若干高く、果実類や加工食品は低くなった(中段左). 項目数検出率は施行後で野菜類、果実類、加工食品ともに低かった(中段右).

(3) 輸入品

検体検出率は果実類で高かったが、野菜及び加工食品では農薬を検出したものは無かった. 中でも加工食品の検体検出率の低下は著しく、施行前の33.3%から0%となった. これは、施行前に検査した加工食品は小麦粉のみであったが、施行後は冷凍野菜(22検体)や、冷凍食品が大半を占めており、検査対象食品の変化が検体検出率に大きく影響しているものと考えられた.

項目数検出率も検体検出率と同様に野菜類、加工食品では大幅に低下し、逆に果実類には大幅な増加が見られた. これは、施行後の果実は殺虫剤が比較的多く検出されるオレンジとレモンのみであったためと考えられた.

(4) 検体検出率及び項目数検出率の経年変化

以上の結果から、施行後の検体検出率及び項目数検出率がともに低くなっているように見えるが、図3に示したように年度別の検出率をみると検体検出率及び項目数検出率の最も高いのは2004年度の29.5%及び0.45%、最も低い検体検出率は1999年度の8.2%及び0.15%と、年度間の変化が大きく、検体検出率は、一概に施行後が低いとは言えなかった. しかし、項目数検出率は年度間の変化は大きいものの明らかな低下が見られた.

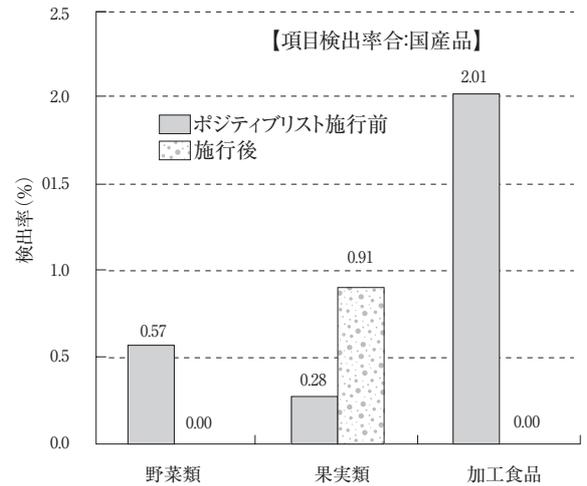
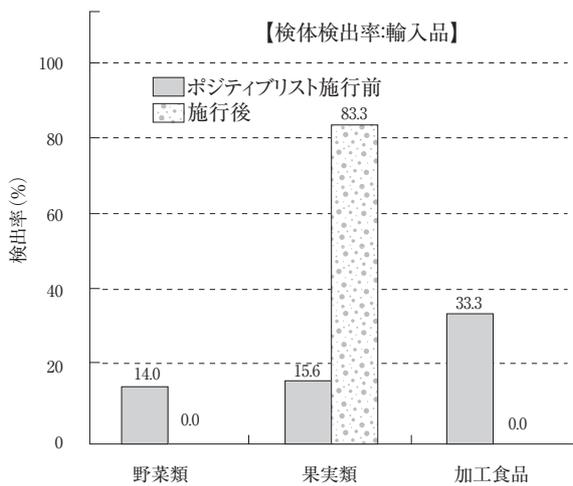
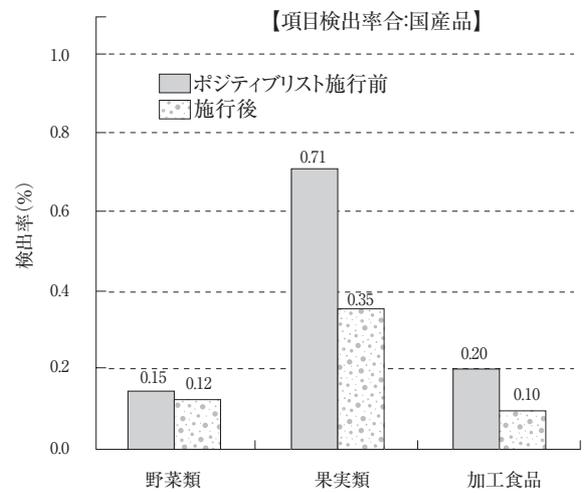
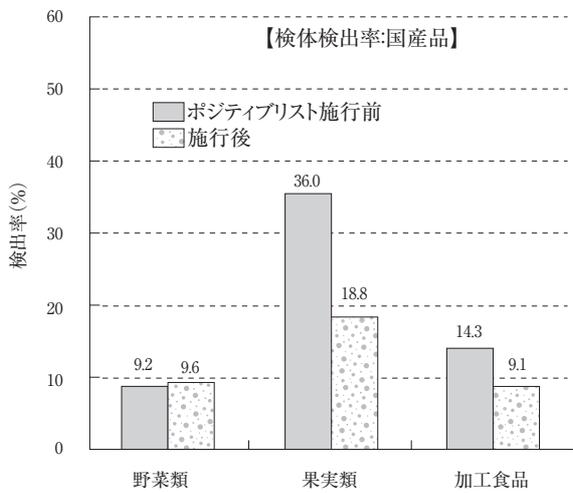
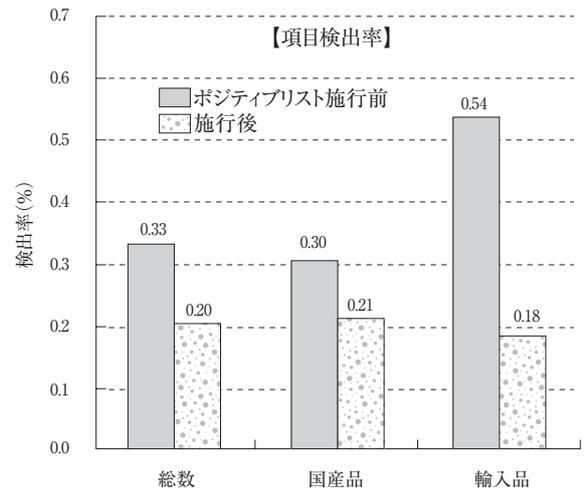
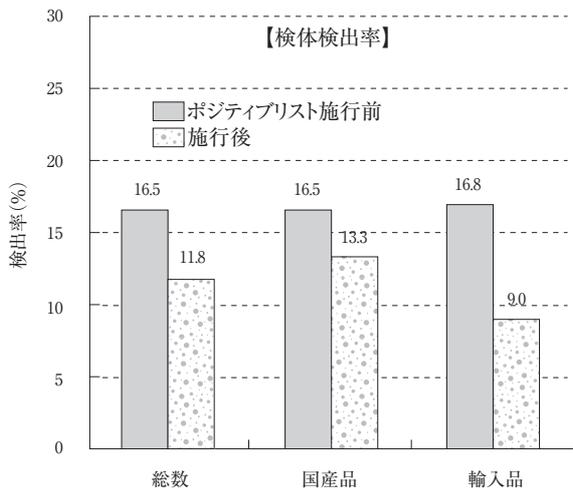


図2 ポジティブリスト制度施行前後の農薬検出率

3) 検出農薬の検出回数

検出された農薬の検出回数と作物名を表3に示した。3回以上検出されている農薬は、殺虫剤ではクロルピリホスおよびシペルメトリンであった。クロルピ

リホスおよびシペルメトリンは輸入品に頻繁に検出される殺虫剤でもある⁴⁾。殺菌剤ではプロシミドン、クレソキシムメチル、ビテルタノールおよびジフェノコナゾールであった。殺虫剤の半数以上、殺菌剤の大半

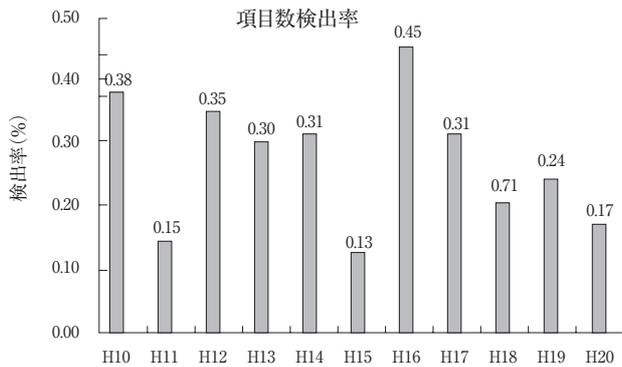
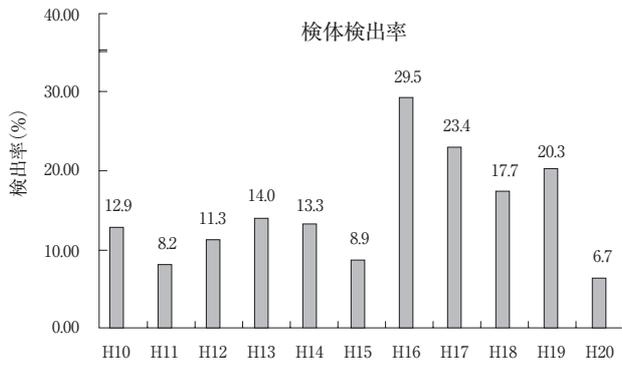


図3 農薬検出率の経年変化

表3 検出農薬の検出回数

| 用途 | 検出農薬 | 検出回数 | 野菜類 | | 果実類 | | 作物名 |
|---------|-----------|------|-----|----|----------------|----|-----|
| | | | 国産 | 輸入 | 国産 | 輸入 | |
| 殺菌剤 | プロシミドン | 7 | 1 | 6 | トマト, イチゴ | | |
| | クレソキシムメチル | 5 | 5 | | イチゴ, 梅 | | |
| | ジエトフェンカルブ | 2 | 2 | | トマト | | |
| | ピテルタノール | 4 | 4 | | イチゴ, 梅 | | |
| | ジフェノコナゾール | 4 | 4 | | 柿, 梅 | | |
| | フェナリモル | 1 | 1 | | イチゴ | | |
| | ミクロブタニル | 1 | 1 | | イチゴ | | |
| 小計 | 24 | 3 | 0 | 21 | 0 | | |
| 殺虫剤 | クロルピリホス | 10 | 10 | | レモン, オレンジ | | |
| | シベルメトリン | 3 | 1 | | 大根葉, 柿, ホウレンソウ | | |
| | フェンプロバトリン | 2 | 2 | | りんご | | |
| | ベルメトリン | 2 | 2 | | ネギ, ふとねぎ | | |
| | EPN | 2 | 2 | | 白菜, フダンソウ | | |
| | イソキサチオン | 2 | 2 | | 白菜, フダンソウ | | |
| | クロルフェナビル | 1 | 1 | | りんご | | |
| | シハロトリン | 1 | 1 | | 柿 | | |
| | トルフェンピラド | 1 | 1 | | なす | | |
| | プロチオホス | 1 | 1 | | 柿 | | |
| ホサロン | 1 | 1 | | 茶 | | | |
| ダイアジノン | 1 | 1 | | 春菊 | | | |
| フェントエート | 1 | 1 | | 春菊 | | | |
| 小計 | 28 | 12 | 0 | 6 | 10 | | |
| 総計 | 52 | 15 | 0 | 27 | 10 | | |

が国産の果実類からの検出であった。また、施行前には殺虫剤21種類、殺菌剤9種類の計30農薬を検出したが、今回の調査で検出した殺虫剤13種類のうち、施行後に新たに検出した農薬はイソキサチオン、シハロトリン、トルフェンピラドおよびホサロンの4種類のみであった。殺菌剤では検出した7農薬はすべて施行前にも検出した農薬であり、今回の調査で検出した農

表4 作物別農薬検出頻度

| 作物名 | 検体数 | 検出数 | 殺虫剤 | | 殺菌剤 | | 農薬名 | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|----|-----|----|---|---|---|---|-----------------------|-----------------------------------|
| | | | 国産 | 輸入 | 国産 | 輸入 | | | | | | |
| トマト | 12 | 3 | 3 | | | 3 | ジエトフェンカルブ プロシミドン | | | | | |
| シロナ | 3 | 1 | 2 | 2 | | | EPN, イソキサチオン | | | | | |
| 野ねぎ | 16 | 2 | 2 | 2 | | | ベルメトリン | | | | | |
| フダンソウ | 1 | 1 | 2 | 2 | | | イソキサチオン, EPN | | | | | |
| 春菊 | 1 | 1 | 2 | 1 | | 1 | ダイアジノン フェントエート | | | | | |
| 菜大根葉 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | シベルメトリン | | | | | |
| なす | 25 | 1 | 1 | 1 | | | トルフェンピラド | | | | | |
| ほうれん草 | 4 | 1 | 1 | 1 | | | シベルメトリン | | | | | |
| 小計 | 63 | 11 | 14 | 10 | 0 | 4 | 0 | | | | | |
| 果いちご | 20 | 7 | 13 | | | 13 | プロシミドン クレソキシムメチル ピテルタノール フェナリモル ミクロブタニル | | | | | |
| | | | | | | | 7 | 5 | 7 | | 7 | クレソキシムメチル ジフェノコナゾール ピテルタノール |
| | | | | | | | 6 | 6 | 6 | 6 | クロルピリホス | |
| 実柿 | 38 | 2 | 4 | 3 | | 1 | シハロトリン シベルメトリン プロチオホス ジフェノコナゾール | | | | | |
| | | | | | | | 5 | 2 | 3 | 3 | フェンプロバトリン クロルフェナビル | |
| | | | | | | | 6 | 4 | 4 | 4 | クロルピリホス | |
| 小計 | 82 | 26 | 37 | 6 | 10 | 21 | 0 | | | | | |
| 茶 | 8 | 1 | 1 | 1 | | | ホサロン | | | | | |
| 総計 | 153 | 38 | 52 | 17 | 10 | 25 | 0 | | | | | |

農薬20農薬のうち16農薬は施行前にも検出した農薬であった。

4) 作物別の農薬検出回数

作物ごとの農薬の検出回数を表4に示した。野菜類では葉菜類の殺虫剤の検出回数が多かった。トマトから検出した農薬はすべて殺菌剤であった。果実類ではいちご、梅のような小果実、軟弱果実での殺菌剤の検出回数が多く、りんご、柿、オレンジ等のような大果実で殺虫剤の検出回数が多かった。また、特に果実では農薬の検出回数及び作物名ともに施行前の傾向と同様であった。これらのことから、今回の調査で検出した農薬の多くは施行前にも検出した農薬であり、検出回数も酷似しており、施行前後で使用されている農薬の種類はほとんど変化してないと推測された。

5) 新基準のみが適用された事例

施行後に一律基準または暫定基準が適応される農薬のみが検出された事例を表5に示した。

図5 一律基準、暫定基準のみ検出した作物

| 検出年度 | 作物名 | 産地 | 検出農薬 | 検出値 (ppm) | 基準値 (ppm) | 基準 |
|------|-------|----|---------|-----------|-----------|----|
| H18 | 茶 | 国産 | ホサロン | 0.06 | 2 | 暫定 |
| H19 | シロナ | 国産 | EPN | 0.083 | 0.01 | 一律 |
| | | | イソキサチオン | 0.2 | 0.1 | 暫定 |
| H20 | フダンソウ | 国産 | EPN | 0.17 | 0.01 | 一律 |
| | | | イソキサチオン | 0.11 | 0.1 | 暫定 |

これらは施行前には基準がない農薬であるが、シロナ、フダンソウで一律基準を超える事例が見られた。施行前では524検体のうち基準を超えたのは1検体のみであった。一方、施行後においては、違反する事例が増加し、農作物数では約6倍⁵⁾に、率では1%を超える^{6,7)}と見積もられた例もあり、本県においても同程度³⁾と推測していたが、本調査の結果では、2検体(2倍)、0.6%と、推測を下回った。

結 語

ポジティブリスト制度施行により一検体当たりの検査農薬数も増え、食の安全に対して多くの情報の提供が可能となったが、その一方で、従来なかった一律基準違反の増加が見込まれていた。しかし、今回の調査で以下のことがわかった。

1. 施行後の農薬検出率は、施行前と比較して検体検出率及び項目数検出率も共に低下した。
2. 施行後に検出した農薬の多くは施行前にも検出しており、農家の使用している農薬の種類はほとんど変わっていないと推測された。
3. 施行後約3年間の間に基準値を超えたのは2検体で、いずれも一律基準値を超えた事例で、施行以前には規制の無かったものであった。

これらのことから、本県内に流通する農作物から検出する農薬の種類は施行前とほぼ同じであるが、検出率は低下し、一律基準違反、暫定基準違反は予想よりも少なく、農家の自主管理が適正に行われていることが推測された。

文 献

- 1) 厚生労働省告示第497号, 平成17年11月29日
- 2) 厚生労働省告示第499号, 平成17年11月29日
- 3) 伊吹幸代, 植田直隆, 宇野正清: 奈良県保健環境研究センター年報, 40, 77-81 (2005)
- 4) 厚生労働省医薬食品局安全部基準審査課, 平成16年度農作物中の残留農薬検査結果, 平成20年12月24日, <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu2/081224-1.html>
- 5) 宇野真麻: 食品衛生研究, 56, No.313-19 (2006)
- 6) 秋山由美, 吉岡直樹, 市橋啓子: 食衛誌, 46, 305-318 (2005)
- 7) “日本生協連残留農薬データ集Ⅱ” 日本生活協同組合連合会検査センター編, 73-81 (2005), コープ出版

平成20年度奈良県水道水質外部精度管理調査結果について

中山義博・兎本文昭・石倉 清

Result of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water in Nara Prefecture (2008)

Yoshihiro NAKAYAMA・Fumiaki UMOTO and Kiyoshi ISHIKURA

緒 言

奈良県では、安全で信頼できるおいしい水を供給するために平成5年に「奈良県水道水質管理計画」を策定した。この中で、水質検査の信頼性向上や測定精度の確保を目的として、外部精度管理の実施について規定している。これに基づいて、平成12年度から外部精度管理を実施しており、平成20年度は濁度並びにカドミウムを対象として外部精度管理を実施¹⁾したので、その概要を報告する。

方 法

1. 参加機関

奈良市水道局、奈良市環境検査センター、奈良広域水質検査センター組合（大和郡山市水道局、橿原市水道局を含む。）、西和衛生試験センター組合、奈良県桜井保健所、奈良県水道局（桜井浄水場、御所浄水場）、奈良県保健環境研究センターの計10機関

2. 調査日程

調査試料を、平成20年10月1日に配付し、報告書の提出期限を10月22日とした。

3. 分析対象項目

濁度及びカドミウムとした。

4. 試料の調製

1) 濁度

試料配付前日に、濁度標準液 100度（和光純薬工業製、ポリスチレン）を水道水で表1の設定値になるように希釈・混合し、これを1Lずつ遮光性ポリエチレン容器に分取して冷蔵保存し、配付試料とした。

2) カドミウム

試料配付前日に標準液（和光純薬工業製、0.1mg/mL、硝酸酸性溶液）を精製水及び硝酸（試料100mL中に硝酸を1mL含む。）で表1の設定値になるよう希釈・混合し、これを1Lずつ遮光性ポリエチレン容器に分取して冷蔵保存し、配付試料とした。

表1 配付試料の設定濃度

| 項 目 | 設 定 濃 度 |
|-------|-----------|
| 濁 度 | 0.3度 |
| カドミウム | 0.002mg/L |

3) 配付試料間のばらつき

各分析項目について、試料間のばらつきの有無を検討するため、配付試料分注時の最初・中間・最後の各試料を各5回ずつ併行試験した。

濁度及びカドミウムについてのそれぞれの分散分析の結果、有意水準5%で各試料間の濃度差に関する有意差は認められなかったため、配付試料容器間の濃度差は無いと判断した。

4) 配付試料の経時によるばらつき

配付試料の経時変化について、ばらつきの有無を検討するため、配付試料分注時、1週間後、2週間後の各試料を各5回ずつ併行試験した。

濁度及びカドミウムについてのそれぞれの分散分析の結果、有意水準5%で各試料間の濃度差に関する有意差は認められなかったため、2週間では経時変化による配付試料の濃度差は無いと判断した。

5. 指示事項

1) 分析方法

「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」に基づく方法を基本とし、日常の測定と同じ方法で測定することとした。

2) 分析回数

各項目とも、5回の併行分析（分析者、分析日時、試薬、機器等全て同一の条件で行う分析）とした。

結果及び考察

1. 濁度

1) データ

濁度の測定については、全10機関が参加した。測定方法は、積分球式光電光度法（9機関）及び透過光測

定法（1 機関）であった。図 1 に 5 回併行試験結果を示した。

全機関の 平均値 ± 標準偏差 は 0.31 ± 0.038 度で、機関平均値の変動係数は 12.4% であった。

各機関内での 5 回併行試験における室内変動係数は 1.45～ 4.83%（平均 2.86%）となり、いずれもすべての機関で 10% 未満であった。

各機関の平均値の設定値に対する割合は 102% であった。

各機関内の平均値は最小で 0.25 度、最大で 0.38 度となり、その差は 10 機関の間で 0.13 度であった。

最大値及び最小値（いずれも機関平均値）を Grubbs の棄却検定により検定した結果、危険率 1% で棄却される値はなかった。

2) R 管理図

濁度について各機関平均値の R 管理図を作成した。どの機関も UCL（上方管理限界）の値を超えなかった。

3) 分析機関間に関する解析²⁾

各機関の測定値の差を一元配置の分散分析により解析した結果、機関間に有意水準 5% で有意差が認められたので、分析機関間に関する解析を行った。その結果、経験年数及び測定方法の違い等どの項目でも分散並びに平均値に有意な差は見られなかった。

2. カドミウム

1) データ

カドミウムの分析については、7 機関が参加した。測定方法は ICP-MS 法（4 機関）、ICP 法（1 機関）及びフレイムレス原子吸光光度法（2 機関）であった。図 2 に 5 回併行試験結果を示した。

ある 1 機関の測定値が、設定値に対して 150% を越えていたので、この機関の測定値を以下の計算・統計処理から除いた。

この機関の異常値の原因は、①検量線の設定濃度を測定する際、溶液の酸濃度条件が同一でなかったことと、②測定機器のスイッチを入れた時点からの安定化時間が十分に取られていなかったこと、③応答値の算出方法が適切でなかったことであった。以上の点について、改善の後、クロスチェックを実施し、回収率が 90～110%、変動係数が 10% 以内となったことが確認できた。

他の 6 機関の平均値 ± 標準偏差 は 0.00190 ± 0.0000791 mg/L で、機関平均値の変動係数は 4.16% であった。

各 6 機関内での 5 回併行試験における室内変動係数は 0.234～2.86%（平均 1.41%）となり、いずれもすべ

での機関で 10% 未満であった。

各 6 機関の平均値の設定値に対する割合は 95.2% で、6 機関が 90%～110% の範囲にあった。

6 機関の各機関内平均値は最小で 0.00180 mg/L、最大で 0.00203 mg/L となり、その差は 6 機関の間で 0.00023 mg/L と良好であった。

最大値及び最小値（いずれも機関平均値）を Grubbs の棄却検定により検定した結果、危険率 1% で棄却される値はなかった。

2) R 管理図

カドミウムについて各機関平均値の R 管理図を作成した。1 機関が UCL（上方管理限界）の値をわずかに超えた。測定値の大きい機関ほど R 値も大きくなる傾向があった。

3) 分析機関間に関する解析

各機関の測定値の差を一元配置の分散分析により解析した結果、機関間に有意水準 5% で有意差が認められたので、分析機関間に関する解析を行った。その結果、経験年数及び測定方法の違い等の項目では分散並びに平均値に有意な差は見られなかった。

文 献

- 1) 平成 20 年度奈良県水道水質精度管理結果報告書 (2008)、奈良県水道水質精度管理連絡会
- 2) 藤森利美, "分析技術者のための統計的方法 第 2 版", (2000), (社) 日本環境測定分析協会

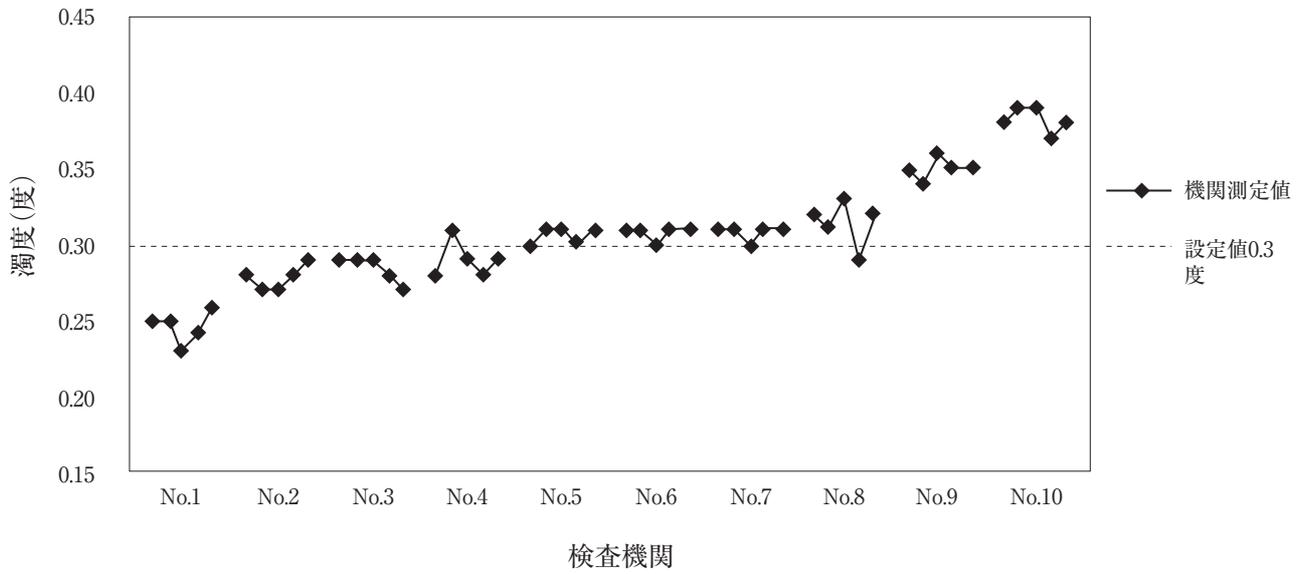


図1 各機関の濁度 5回併行試験結果

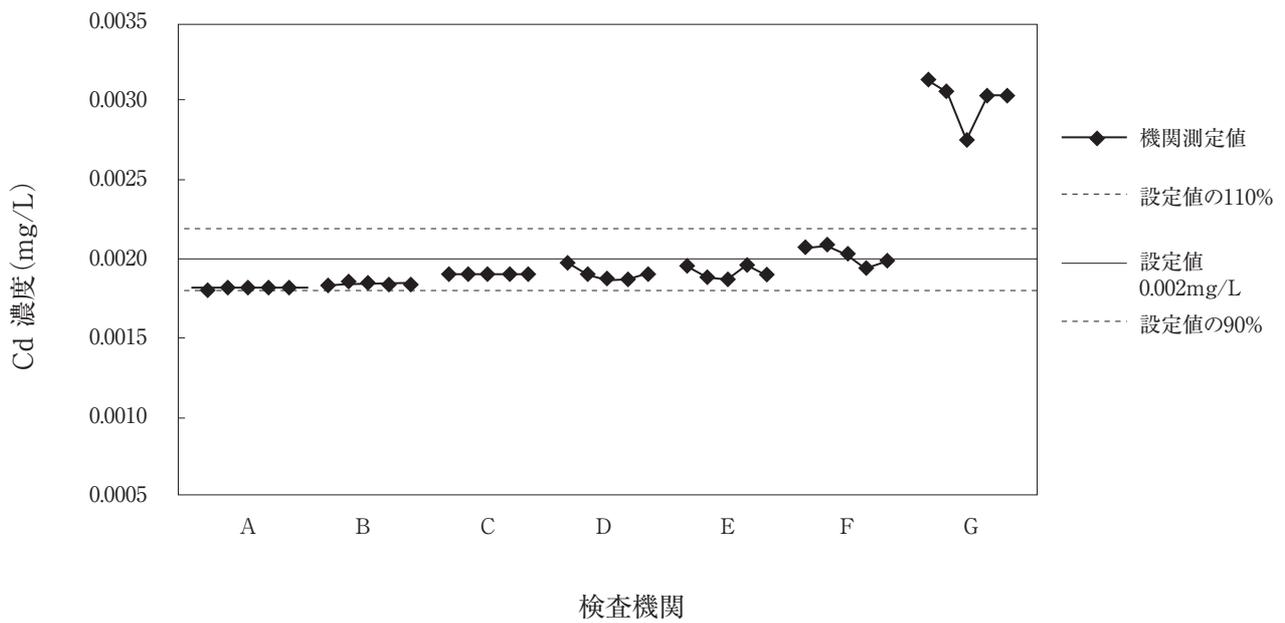


図1 各機関のカドミウム 5回併行試験結果

感染症発生動向調査による奈良県の患者発生状況:2008年

吉田孝子・中山義博・石倉 清

Cases Reports of Infectious Diseases Surveillance in Nara Prefecture,2008

Takako YOSHIDA・Yoshihiro NAKAYAMA and Kiyoshi ISHIKURA

緒言

感染症発生動向調査事業は、1999年4月1日施行の「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律」(以下、感染症法)第三章において感染症法の大きな柱として位置づけられ、2003年および2006年の感染症法の一部改正により、より一層の充実強化が図られた。

奈良県においては、奈良県感染症予防計画に基づき、2000年4月1日より、当センター内に奈良県感染症情報センターを設置し、県内における患者情報及び病原体情報を収集、分析し、解析した情報を毎週週報として発信している。また2008年1月にホームページを開設し、広く県民に情報提供をしている。

今回、奈良県における平成20年(2008年)の週報告対象疾病の患者発生状況をまとめたので報告する。

方法

2008年に、県内すべての医療機関から届出のあった全数把握対象疾患および79の定点医療機関から報告のあった定点把握対象疾患の患者情報について感染症サーベイランスシステム(NESID)により収集した。

本報告における対象疾患については、定点把握の週報告対象18疾患である(表1)。

結果及び考察

週報告対象18疾患について定点における週別患者報告数を表1に、その内、報告数上位5疾患について、報告数の推移を図1-5に示す。

感染性胃腸炎は、年間を通じて報告があったが、昨年同様、4月と12月を中心にやや二峰性の傾向を示した。インフルエンザの発生状況は全国と同様の傾向を示したが、全体的に報告数は少なかった。なお、定点当たり報告数のピークは第5週の11.75であり、全国の定点当たり報告数は131.89であったが、奈良県では84.29と6割程度であった。水痘の報告は、冬場に増加した状態が継続し、5月、6月にピークを向かえた。

その後一旦減少したが、12月には再度増加している。A群溶連菌咽頭炎の定点当たり報告数は年間を通して全国より少なく、奈良県では43.00と、全国平均の92.47を大きく下回った。手足口病の発生状況は全国

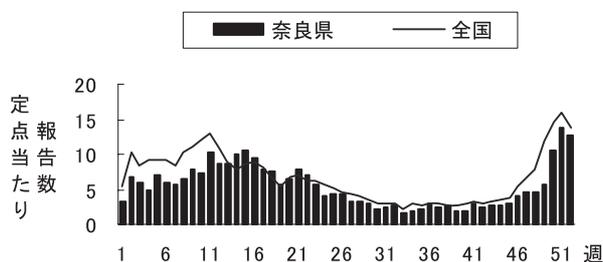


図1 感染性胃腸炎

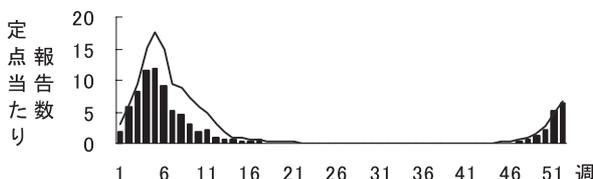


図2 インフルエンザ

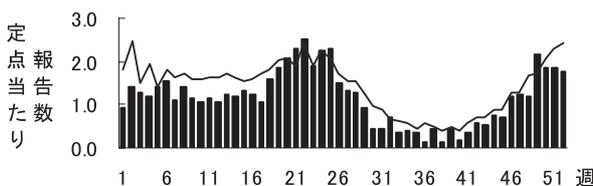


図3 水痘

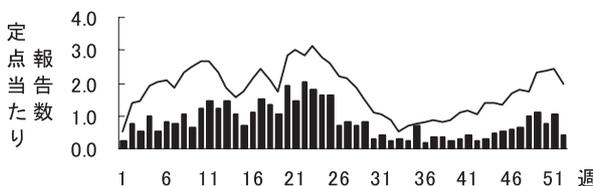


図4 A群溶連菌咽頭炎

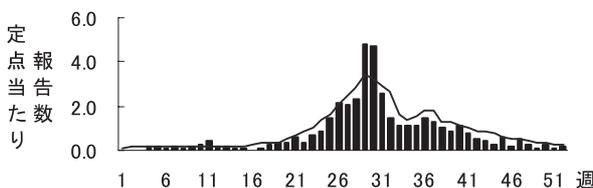


図5 手足口病

とほぼ同様の傾向を示したが、7月中旬に定点当たり報告数4.5を超えるピークを、2週連続で記録した。

他の地域と異なる特徴を示す疾患もあることから、地域的な発生動向の把握は重要であり、今後も引き続き

データの集積を行い、感染症の発生動向に注意すると共に、適切な情報提供を行っていく必要があると考えられる。

表1 週報告対象疾病報告数

| 疾病\週 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|----------|---------|----------|-----|-----|-----|-----|---|
| インフルエンザ | 97 | 316 | 442 | 630 | 646 | 496 | 281 | 256 | 168 | 96 | 111 | 54 | 28 | 37 | 21 | 25 | 31 | 4 | 3 | 5 | 1 | 2 | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| 咽頭結膜熱 | 4 | 11 | 13 | 7 | 7 | 21 | 16 | 10 | 13 | 15 | 24 | 19 | 16 | 11 | 12 | 9 | 9 | 17 | 14 | 15 | 24 | 22 | 17 | 20 | 20 | 26 | 15 | 31 | 22 | 29 | |
| A群溶連菌咽頭炎 | 9 | 27 | 18 | 35 | 18 | 29 | 27 | 36 | 23 | 42 | 50 | 43 | 50 | 37 | 25 | 38 | 52 | 47 | 36 | 67 | 50 | 71 | 63 | 57 | 57 | 25 | 29 | 25 | 29 | 11 | |
| 感染性胃腸炎 | 111 | 238 | 204 | 171 | 243 | 212 | 195 | 223 | 273 | 258 | 355 | 298 | 305 | 352 | 366 | 327 | 275 | 263 | 198 | 230 | 275 | 247 | 197 | 139 | 154 | 153 | 113 | 114 | 102 | 79 | |
| 水痘 | 33 | 50 | 45 | 42 | 49 | 54 | 38 | 49 | 40 | 37 | 40 | 37 | 44 | 42 | 46 | 44 | 37 | 56 | 65 | 73 | 80 | 88 | 67 | 79 | 81 | 53 | 46 | 45 | 32 | 16 | |
| 手足口病 | 0 | 0 | 1 | 7 | 7 | 2 | 6 | 4 | 5 | 10 | 16 | 5 | 5 | 3 | 2 | 0 | 4 | 10 | 11 | 11 | 21 | 13 | 24 | 30 | 51 | 75 | 73 | 81 | 168 | 165 | |
| 伝染性紅斑 | 1 | 6 | 2 | 3 | 0 | 2 | 0 | 2 | 2 | 5 | 7 | 7 | 1 | 4 | 5 | 9 | 9 | 7 | 4 | 9 | 11 | 8 | 6 | 10 | 9 | 6 | 4 | 1 | 6 | 2 | |
| 突発性発疹 | 2 | 14 | 11 | 8 | 9 | 12 | 13 | 2 | 5 | 13 | 6 | 9 | 5 | 16 | 18 | 14 | 22 | 16 | 10 | 21 | 16 | 14 | 22 | 12 | 23 | 20 | 21 | 8 | 17 | 14 | |
| 百日咳 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 4 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | |
| ヘルパンギーナ | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 | 7 | 14 | 34 | 39 | 67 | 97 | 141 | 161 | 114 | | |
| 流行性耳下腺炎 | 1 | 4 | 9 | 6 | 4 | 4 | 6 | 3 | 5 | 9 | 12 | 9 | 9 | 13 | 9 | 15 | 9 | 12 | 13 | 17 | 21 | 14 | 22 | 42 | 37 | 23 | 51 | 26 | 17 | | |
| RSウイルス感染症 | 38 | 24 | 14 | 6 | 5 | 4 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 0 | |
| 急性出血性結膜炎 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | |
| 流行性角結膜炎 | 0 | 5 | 1 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 5 | 2 | 0 | 0 | 2 | 4 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 3 | 2 | 2 | 3 | 5 | |
| 細菌性髄膜炎 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 無菌性髄膜炎 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 6 | 4 | 3 | |
| マイコプラズマ肺炎 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 3 | 0 |
| クラミジア肺炎 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 疾病\週 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 合計 | 定点当たり報告数 | 全国合計 | 定点当たり報告数 | | | | | |
| インフルエンザ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 2 | 1 | 1 | 4 | 10 | 34 | 67 | 121 | 285 | 356 | 4636 | 84.29 | 621447 | 131.89 | | | | | |
| 咽頭結膜熱 | 23 | 38 | 21 | 37 | 15 | 23 | 22 | 6 | 9 | 4 | 7 | 5 | 13 | 13 | 15 | 11 | 9 | 8 | 11 | 12 | 19 | 7 | 817 | 23.34 | 65943 | 21.86 | | | | | |
| A群溶連菌咽頭炎 | 14 | 9 | 10 | 8 | 24 | 7 | 12 | 13 | 9 | 11 | 15 | 9 | 11 | 16 | 18 | 20 | 22 | 34 | 39 | 27 | 36 | 15 | 1505 | 43.00 | 278990 | 92.47 | | | | | |
| 感染性胃腸炎 | 83 | 94 | 56 | 67 | 78 | 105 | 85 | 90 | 70 | 63 | 102 | 89 | 99 | 99 | 107 | 140 | 157 | 162 | 195 | 366 | 483 | 448 | 9908 | 283.09 | 1056747 | 350.26 | | | | | |
| 水痘 | 16 | 25 | 12 | 14 | 13 | 5 | 16 | 5 | 15 | 6 | 13 | 20 | 18 | 27 | 25 | 41 | 43 | 42 | 75 | 65 | 65 | 62 | 2131 | 60.89 | 224835 | 74.52 | | | | | |
| 手足口病 | 90 | 52 | 40 | 38 | 40 | 52 | 44 | 36 | 31 | 39 | 27 | 18 | 15 | 10 | 21 | 7 | 18 | 9 | 4 | 8 | 4 | 5 | 1418 | 40.51 | 145185 | 48.12 | | | | | |
| 伝染性紅斑 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 3 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 163 | 4.66 | 19257 | 6.38 | | | | | |
| 突発性発疹 | 31 | 18 | 13 | 16 | 28 | 18 | 14 | 11 | 11 | 12 | 17 | 12 | 11 | 15 | 9 | 11 | 10 | 11 | 15 | 11 | 12 | 15 | 714 | 20.40 | 103305 | 34.24 | | | | | |
| 百日咳 | 1 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 1 | 0 | 23 | 0.66 | 6753 | 2.24 | | | | | |
| ヘルパンギーナ | 79 | 63 | 42 | 19 | 10 | 12 | 15 | 8 | 5 | 2 | 7 | 6 | 2 | 2 | 7 | 1 | 0 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 977 | 27.91 | 113709 | 37.69 | | | | | |
| 流行性耳下腺炎 | 31 | 12 | 13 | 20 | 22 | 16 | 17 | 24 | 10 | 18 | 8 | 10 | 20 | 12 | 23 | 24 | 20 | 13 | 28 | 16 | 19 | 23 | 830 | 23.71 | 65361 | 21.66 | | | | | |
| RSウイルス感染症 | 0 | 1 | 3 | 1 | 1 | 7 | 7 | 6 | 16 | 9 | 12 | 16 | 27 | 11 | 27 | 26 | 22 | 28 | 29 | 28 | 27 | 23 | 435 | 12.43 | 53252 | 17.65 | | | | | |
| 急性出血性結膜炎 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9 | 1.00 | 843 | 1.25 | | | | | |
| 流行性角結膜炎 | 4 | 4 | 0 | 5 | 4 | 5 | 5 | 1 | 2 | 3 | 2 | 1 | 5 | 0 | 3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 2 | 3 | 1 | 108 | 12.00 | 24266 | 36.06 | | | | | |
| 細菌性髄膜炎 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 1.17 | 410 | 0.89 | | | | | |
| 無菌性髄膜炎 | 0 | 2 | 1 | 3 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 46 | 7.67 | 744 | 1.61 | | | | | |
| マイコプラズマ肺炎 | 2 | 1 | 1 | 0 | 3 | 1 | 2 | 1 | 2 | 0 | 0 | 1 | 4 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 | 43 | 7.17 | 9738 | 21.03 | | | | | |
| クラミジア肺炎 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0.17 | 659 | 1.42 | | | | | | |